ACADÉMIE DES SCIENCES.



SÉANCE DU LUNDI 19 MAI 1952.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Ernst Gäumann**, Correspondant de l'Académie, Professeur à l'École polytechnique fédérale de Zurich, **Cyril Dean Darlington**, Membre de la « Royal Society », Directeur de la « John Innes Horticultural Institution », **Rudolf Florin**, Directeur du « Bergianska Trädgarden » de Stockholm, **William M. Hiesey**, Professeur à la « Carnegie Institution » de Washington, **Theodor Just**, Président du « Chicago Natural History Museum », **Herman Johannes Lam**, Professeur au « Rijksherbarium » de Leiden, Mlle **Suzanne Leclercq**, Professeur à l'Université de Liége, MM. **Pierre Martens**, Professeur à l'Université de Louvain, **Robert Potonié**, Professeur honoraire à l'Université de Dusseldorf, Directeur de l'Institut paléobotanique du Service géologique de Krefeld, **Paul W. Thomson**, Géologue en chef de cet Institut, Professeur à l'Université de Bonn, **John Walton**, Professeur à l'Université de Glasgow, qui assistent à la séance.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Les suites canoniques des nombres de seconde espèce de la classe* II. Note de M. **Arnaud Denjoy**.

L'auteur résume le début des théories toutes nouvelles contenues dans la seconde partie, paraissant bientôt, du Livre II (*L'Arithmétisation du transfini*) de son Livre *L'Énumération transfinie*. La détermination des suites canoniques repose sur la définition de suites croissantes, indénombrables, dites principales, et dont la succession complète réalise un type de la classe III. On admet que ces suites vérifient certains postulats.

Je rappelle ces définitions données antérieurement (1). Une suite (S) de nombres ordinaux $\varphi(\gamma)$ est dite *régulière* si elle est croissante et topologiquement fermée $\left[\text{pour } \gamma \text{ de seconde espèce, } \varphi(\gamma)=\lim_{\gamma'<\gamma}\varphi(\gamma')\right]$. Une succession bien ordonnée de suites régulières Σ^α est

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1105.

dite *régulière* si, pour $\alpha' < \alpha$, $\Sigma^{\alpha'}$ contient Σ^{α}, $\varphi^{\alpha'}(1) < \varphi^{\alpha}(1)$, et, pour α de seconde espèce, $\Sigma^{\alpha} = \prod_{\alpha'<\alpha} \Sigma^{\alpha'}$; γ est un *nœud* de (S) si $\gamma = \varphi(\gamma)$. Les nœuds de $(S) \equiv (S_1)$ forment la (première) *nodale* (S_2) ou $\varphi_2(\gamma)$. Les nodales d'ordres successifs δ, soit $S_{1+\delta}$ ou $\varphi_{1+\delta}(\gamma)$, forment par définition une succession régulière. S_Ω est la suite $\varphi_\delta(1)$ $(1 \leqq \delta < \Omega)$; Ω est le premier nombre de la classe III.

Le problème des suites canoniques déterminant les nombres α de seconde espèce dans la classe II est de trouver pour chacun d'eux une suite particulière croissante $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \ldots$ tendant vers lui et, avec le point de départ le plus naturel, accédant au nombre α par la voie la plus simple, directe et régulière. La suite $1, 2, \ldots, n, \ldots$ tendant vers ω doit en être le modèle parfait.

Notons Φ la référence à ce problème. Le problème Φ est à résoudre progressivement. En un des résultats acquis, $\alpha(\Phi)$ désignera le plus petit nombre où la solution est inconnue (443) [2].

Nous disons qu'en un état de Φ la suite canonique (α_n) de α est *réduite* à celle de $\alpha' < \alpha$, si α_n est une fonction connue de α'_n. On peut supposer que (α'_n) est soit connue (et alors α_n est connu), soit non réduite (441).

Nous disons que, relativement à un état du problème Φ, une suite (S) ou $\psi(\gamma)$ $(1 < \gamma < \Omega)$ jouit de la *propriété* R, si la suite canonique de tout nombre α étranger à (S) est connue ou réduite. En ce cas (théorème A) : 1° $\alpha(\Phi) \geqq \psi(1)$; 2° la suite α_n est réduite à celle d'un nombre $\psi(\gamma)$ de (S) (443).

On peut songer à deux principes intuitifs A et B (443); α et β ayant pour suites canoniques (α_n) et (β_n) : (A) les inégalités $\alpha_1 < \beta < \alpha$ entraînent $\alpha_1 \leqq \beta_1$; (B) les inégalités $\alpha_n < \beta \leqq \alpha_{n+1}$ entraînent $\alpha_n \leqq \beta_1$. Il est constaté par la suite l'impossibilité de satisfaire à ces conditions générales (549).

Postulat I. — *La suite canonique d'un nombre de première espèce* γ *est réduite au terme unique* $\gamma_1 = \gamma - 1$ (463).

Postulat II. — *La suite canonique de* ω *est* $1, 2, \ldots, n, \ldots$ (464).

Le problème Φ est de réduire la suite canonique de tout nombre de seconde espèce α à celle de ω.

I. *Définition des suites principales.* — Elles sont du type τ_Ω, formées de nombres de la classe II, régulières, et elles présentent trois caractères (*a*), (*b*), (*c*).

Postulat III. — *La suite* S(1) *formée des nombres de la classe* II *est principale* (464).

Caractère (*a*). — (S) *ou* $\varphi(\delta)$ $(1 \leqq \delta < \Omega)$ *étant une suite régulière, si* γ *est un nombre de seconde espèce sans être un nœud de* (S), *la suite canonique* $[\varphi(\gamma)]_n$ *de* $\varphi(\gamma)$ *est* $\varphi(\gamma_n)$ (465).

(2) Références aux numéros des pages du Livre.

La suite canonique de $\varphi(\gamma)$ est connue ou seulement réduite selon que celle de γ est connue ou inconnue.

Théorème. — *Toute itérée d'ordre fini de la suite* (S) *possède aussi le caractère* (a) (466).

En conséquence, la suite canonique de $\omega \times p$ est $\omega \times (p-1) + n - 1$ $(1 \leq (p, n) < \omega)$. Dès maintenant $\alpha(\Phi) = \omega^2$.

Si $\alpha = \varphi(\gamma)$, $\gamma > 1$ étant de première espèce et $\beta = \varphi(\gamma - 1) = \varphi(\gamma_1)$ étant le précédent de α dans (S), le caractère (a') d'après lequel $\alpha_1 = [\varphi(\gamma)]_1$ serait $\varphi(\gamma_1) = \beta$ n'appartient pas à toutes les suites principales. Par contre, ce *caractère* (a'') est vérifié : α_1 *est soit* β, *soit le conséquent* $\psi(\beta + 1)$ *dans une suite principale* $\psi(\delta)$ *contenant* (S) *et admettant* $\beta = \psi(\beta)$ *pour nœud* (470).

Disons qu'en certain état du problème Φ, une suite régulière Σ ou $\psi(\gamma)$ jouit de la *propriété* K si la suite canonique de tout nombre *isolé* de Σ est connue ou réduite (471).

Théorème B. — *Si la suite* (S) *ou* $\psi(\gamma)$ *présentant le caractère* (a) *possède en certain état du problème* Φ *les propriétés* R *et* K, *la première nodale* (S_2) *de* (S) *possède en même temps la propriété* R.

Caractère (b). — *Toutes les nodales d'une suite principale sont principales* (471).

Conséquences. — La suite $\omega^\gamma (1 \leq \gamma < \Omega)$ ou $S(\Omega)$ possède la propriété R (473).
Si S est principale, toutes ses itérées d'ordre $\omega^\theta \times p\,(1 \leq p < \omega)$ possèdent le caractère (a).

Caractère (c). — *Si* (S) *ou* $\varphi(\delta) = \varphi^{(1)}(\delta) = \varphi_1(\delta)$ *est principale, la suite canonique de son premier nœud* $\varphi^{(\omega)}(1) = \varphi_2(1)$ *est* $\varphi^{(n)}(1)$; *pour le nœud isolé* $\alpha = \varphi^{(\omega)}(\gamma + 1) = \varphi_2(\gamma + 1)$, *dont le précédent est* $\beta = \varphi^{(\omega)}(\gamma) = \varphi_2(\gamma)$, *la suite* α_n *est* $\varphi^{(n)}(\beta + 1)$ (476).

Conséquence. — La suite canonique de $\omega^{\gamma+1}$ est $\omega^\gamma \times n$.

Théorème C. — *Si en certain état du problème* Φ, *la suite principale* (S) *possède les propriétés* R *et* K, *sa nodale d'ordre* ω *possède la propriété* R (478).

$\alpha(\Phi)$ est au moins l'initial de (S_ω).

Présentement, $\alpha(\Phi) = \omega^\omega$. Dès que $S(\Omega)$ sera tenue pour principale, sa première nodale $S(\Omega + 1)$ étant formée des nombres η vérifiant $\eta = \omega^\eta$ (l'initial est le nombre de Cantor $\varepsilon = \lim \omega_n$, si $\omega_1 = \omega$, $\omega_{n+1} = \omega^{\omega_n}$), $\alpha(\Phi)$ sera l'initial de la nodale d'ordre ω de $S(\Omega)$, suite notée $S(\Omega + \omega)$. Ce nombre est déjà inimaginablement éloigné. Mais l'analyse peut avoir besoin de tels nombres, par exemple pour définir les suites transfinies de fonctions entières de M. Borel (481).

La définition de nouvelles suites principales exige une théorie générale (484).

II. *Les successions canoniques de suites principales* (487). — Nous transposons le problème des suites canoniques des nombres de la classe II au problème

des successions canoniques définissant des suites principales qualifiées de *bases* et recevant pour indice de rang un multiple de Ω; V étant un nombre des classes I, II ou III, la base $(S(\Omega \times V)$ a pour première nodale une suite principale *fondamentale* $S(\Omega \times V + 1)$. La suite $S(1)$ est également classée comme fondamentale (491).

Les nombres de seconde espèce de la suite III seront dits de *première catégorie* s'ils sont limites d'une suite croissante de type τ_ω; sinon ils seront de *deuxième* catégorie (489). La formation d'une suite $S(U)$ se rattache à celle des suites antérieures $S(U')(U' < U)$.

1° Si U est un nombre *de première espèce*, $S(U)$ est la première nodale de $S(U-1)$ (492).

2° Si U est *de seconde espèce*, nous considérons la succession, dénombrable $\sigma_0(U)$ si U est de première catégorie, indénombrable $\Sigma_0(U)$ si U est de seconde catégorie, formée des suites $S(U')$ telles que, pour tout Z vérifiant $U' < Z < U$, $S(U')$ contient $S(Z)$. Les U' de $\sigma_0(U)$ ou $\Sigma_0(U)$ tendent vers U. La succession $\Sigma_0(U)$ est régulière; $\sigma_0(U)$ est topologiquement fermée; mais (cas *exceptionnel*) les éléments initiaux des suites $S(U')$ de $\sigma_0(U)$ peuvent coïncider à partir d'un certain rang.

a. Si U est *de première catégorie*, $S(U)$ est la suite commune aux suites de $\sigma_0(U)$ [l'existence de $\sigma_0(U)$ est le postulat IV (492); elle est d'ailleurs impliquée par les autres postulats (520)].

D'après ce qui précède, si la base $S(\Omega \times W)$ est obtenue, les suites $S(\Omega \times W + \delta)$ $(1 \leqq \delta < \Omega)$ sont les nodales de cette base pour tous les ordres δ inférieurs à Ω (493).

b. Si U est *de seconde catégorie*, la définition de $S(U)$ est subordonnée à celle d'une *succession canonique* $\Sigma(U)$ (494), formée de suites $S(U^\nu)$ ou $\varphi^\nu(\gamma)(1 < \nu < \Omega)$, régulière, incluse dans $\Sigma_0(U)$, débutant par une fondamentale $S(U^1)$, U^ν tendant vers U; $\Sigma(U)$ vérifie enfin cette condition :

θ étant un nombre de seconde espèce de la classe II, si $\alpha = \varphi^\theta(\gamma + 1)$ est isolé dans $S(U^\theta)$ et si $\beta = \varphi^\theta(\gamma)$, la suite dénombrable $\varphi^\nu(\beta + 1)$ pour $1 \leqq \nu < \theta$, complétée par α, est semi-principale [croissante, fermée topologiquement, et possédant le caractère (*a*)]. La condition subsiste pour $\alpha = \varphi^\theta(1)$, β et γ étant assimilés à 0.

Dès lors, $S(U)$ est la suite $\varphi^\nu(1)$ [qui déjà possède le caractère (*a*)]. L'existence de $\Sigma(U)$ est le *postulat* V (496).

Quand V est de première catégorie, nous admettons la possibilité de réduire la succession $\sigma_0(V)$ à une *succession semi-canonique* $\sigma(V)$ vérifiant des conditions correspondantes à celles des successions canoniques (498); $S(V)$ (ni aucune suite non fondamentale) ne peut pas appartenir à deux successions canoniques différentes (499). Nous admettrons (postulat IX) que $S(V)$ est toujours dans une $\Sigma(U)$ et dès lors, $\sigma(V)$ sera le segment de $S(V)$ dans $\Sigma(U)$ (540).

Nous désignons par $i(U)$ l'élément initial de $S(U)$.

Postulat VI. — *La succession formée par une fondamentale suivie de toutes ses nodales est canonique* (500).

$\Sigma(\Omega)$ est donc la succession des suites $S(\nu)$ $(1 \leq \nu < \Omega)$ et $S(\Omega)$, suite des $i(\nu) = \omega^\nu$, est bien la nodale d'ordre Ω de $S(1)$, antérieurement introduite; $S(\Omega \times W + \Omega)$ est la suite $i(\Omega \times W + \nu)$ $(1 \leq \nu < \Omega)$ (500). Si $S(\Omega^2 \times W)$ est connu, les postulats IV et VI donnent les suites $S(\Omega^2 \times W + \Omega \times \delta + \nu)$ $[0 \leq (\delta, \nu) < \Omega;\ \delta + \nu \geq 1]$ (509). Déjà pour nous, $\alpha(\Phi) = i(\Omega \times \omega)$.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes IV et VII des *Œuvres de Henri Poincaré*, publiés sous les auspices de l'Académie par la Section de Géométrie avec la collaboration de M. Georges Valiron pour le premier, et de M. Jacques Lévy, pour le second.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion à Boulogne-sur-Mer, les 19, 20 et 21 juin 1952, du **XIVe Congrès des Pêches et Industries maritimes**.

Le Secrétaire général de l'**Association internationale de la Fertilité** pour l'étude et le combat de la stérilité annonce la fondation, à Rio de Janeiro, le 18 octobre 1951, de cette Association qui groupe les Membres de 32 nationalités.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Roger Ulrich. *La vie des fruits. Origine, développement, structure, physiologie, composition chimique, maturation, senescence, chute, champignons nuisibles*.

2° *The Handicrafts of France as recorded in the Descriptions des Arts et Métiers* 1761-1788, par Arthur H. Cole et George B. Watts.

3° Public Health Service (Bethesda, États-Unis), *Survey of compounds which have been tested for carcinogenic activity*. Second edition, par Jonathan L. Hartwell.

4° *A Guide to filter paper and cellulose powder Chromatography*, par J. N. Balston et B. E. Talbot.

5° International Union of Geodesy and Geophysics. Association of terrestrial magnetism and electricity. *Preliminary Transactions of the Brussels Meeting, August* 21. *September* 1, 1951.

6° Disaster prevention research Institute, Kyoto University. *Bulletin* nos 1 et 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Extension du théorème de Carlson et applications.* Note de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Jacques Hadamard.

La relation entre le type de croissance d'une fonction $f(z)$ holomorphe dans le demi-plan $\mathcal{R}z > 0$ et la densité de ses zéros réels fait l'objet du théorème de Carlson et de la généralisation qu'en a donnée M. Fuchs. Reprenant l'idée de M. Fuchs, nous précisons ici cette relation. Puis nous appliquons les résultats obtenus à la quasi-analyticité des fonctions presque-périodiques et à des problèmes d'unicité déjà traités par M. Mandelbrojt.

Appelons « densité » d'une suite positive $\{\lambda_n\}$ $[n = 1, 2, \ldots]$ la fonction $D(r) = r^{-1}\sum_{\lambda_n \leq r} 1$ $[0 < r < \infty]$.

Théorème A. — *Soit une fonction réelle $k(r)$, mesurable et bornée, et une suite positive croissante $\{\lambda_n\}$ de densité $D(r)$ bornée. Les hypothèses* (A_1) : *$f(z)$ holomorphe pour $x > 0$, s'annulant sur $\{\lambda_n\}$, $\log|f(z)| < rk(r)$ $[z = x + iy = re^{i\theta}]$ et* (A_2) $\overline{\lim}_{r\,\infty} \int^r \big(\pi D(u) - k(u)\big)\, u^{-1}\, du = \infty$ *entraînent* $f(z) \equiv 0$. *Inversement, l'hypothèse* (A_3) : $\overline{\lim}_{r\,\infty} \int^r \big(\pi D(u) - k(u)\big)\, u^{-1}\, du < \infty$, *$k(r)$ à variation bornée, entraîne l'existence de $f(z) \not\equiv 0$ satisfaisant* (A_1).

La proposition directe découle du théorème de Carleman. La réciproque s'appuie sur un lemme de M. Fuchs et un théorème d'Ahlfors.

Remarques. — I. L'hypothèse $D(r)$ bornée n'intervient que dans la réciproque; on peut la remplacer par $\overline{\lim}_{r\,\infty}\, r^{-2} \int^r u D(u)\, du < \infty$, mais non par une condition plus faible. II. La fonction $f(z)$ de la réciproque ne s'annule pas hors de $\{\lambda_n\}$. III. Le théorème A contient le théorème de Carlson, correspondant à $k(r) = k$ constante, $\{\lambda_n\} = \{n\}$; le théorème de M. Fuchs, correspondant à $k(r) = k$ constante, $\lambda_{n+1} - \lambda_n > c > 0$; la réciproque du théorème de Watson, correspondant à $\{\lambda_n\} = \emptyset$.

Corollaire. — *Si la suite $\{n\lambda_n^{-1}\}$ est à variation bornée, il existe $f(z) \not\equiv 0$ satisfaisant* (A_1), *avec $k(r) = \pi D(r)$.*

Théorème A′. — *Soit $k(r)$ à variation bornée et $\{\lambda_n\}$ de densité $D(r)$, avec $\lambda_{n+1} - \lambda_n > c > 0$. L'hypothèse $\overline{\lim}_{r\,\infty} \int^r \big(k(u) - \pi D(u)\big)\, u^{-1}\, du < \infty$ entraîne l'existence de $f(z)$ holomorphe pour $x > 0$, s'annulant sur $\{\lambda_n\}$, avec $\log|f(z)| > |y|\, k(r)$ hors des cercles de centre λ_n et de rayon $c/3$.*

Ce résultat découle de la remarque II et de l'estimation de $\prod |1 - \mu_n^{-2} z^2|$ quand $n \leq \mu_n < n + 1$.

Appelons « spectre positif » la partie positive d'un spectre.

Théorème B₁. — *Soit $\varphi(t)$ une fonction presque périodique dont le spectre positif*

a pour densité $D(r)$. *Soit* $r(\alpha)$ *une fonction croissante telle que*

$$\log \int_0^\alpha \left(|\varphi(t)| + |\varphi(-t)|\right) dt < -\alpha r(\alpha),$$

et $\alpha(r)$ *la fonction inverse de* $r(\alpha)$. *L'hypothèse* $\int^\infty \left(\alpha(r) - \pi D(r)\right) r^{-1}\, dr = \infty$ *entraîne* $\varphi(t) \equiv 0$.

La démonstration de ce théorème et des suivants s'inspire de la méthode de M. Lévine et s'appuie sur la réciproque du théorème A. M. Lévine, comme MM. Hirschmann et Jenkins qui ont amélioré ses résultats, suppose le spectre de $\varphi(t)$ symétrique. Malgré cela, notre proposition précise la leur dans certains cas, par exemple quand $\lim_{r\infty} D(r) = D > 0$.

Théorème B_2. — *Soit* $\varphi(t)$ *une fonction presque périodique dont le spectre positif et le spectre négatif ont respectivement pour densité* $D^+(r)$ et $D^-(r)$. *Soit* $r(\alpha)$ *une fonction croissante telle que* $\log \int_0^\alpha |\varphi(t)|\, dt < -\alpha r(\alpha)$, *et* $\alpha(r)$ *la fonction inverse de* $r(\alpha)$. *L'hypothèse* $\int^\infty \left(2\alpha(r) - \pi D^+(r) - \pi D^-(r)\right) r^{-1}\, dr = \infty$ *entraîne* $\varphi(t) \equiv 0$.

Théorème B_3. — *Soit* $\varphi(t)$ *une fonction presque périodique dont le spectre positif* $\{l_n\}$ *a pour densité* $r^{-1}\mathcal{N}(r)$. *Supposons* $\varphi(t)$ *indéfiniment dérivable, avec* $|\varphi^{(p)}(t)| < M_p$ *et* $\varphi^{(p)}(0) = 0\ [p = 0, 1, \ldots]$; *posons* $S(r) = \max_p (p \log r - \log M_p)$. *Soit* $1/2 \leq a < 1$. *Sous l'une des conditions* : α. $r^{-a} S(r)$ *à variation bornée*, $\mathcal{N}(r) = O(r^a)$; β. $\{n l_n^{-a}\}$ *à variation bornée*, $S(r) > \pi \mathcal{N}(r)$, *l'hypothèse* $\int^\infty \left(S(r) - \pi \mathcal{N}(r)\right) r^{-1-a}\, dr = \infty$ *entraîne* $\varphi(t) \equiv 0$.

Théorème B_4. — *Les suites* $\{l_n\}$ *et* $\{|M_p|\}$ *vérifiant les hypothèses du théorème* B_3, *il existe au plus une fonction non décroissante normalisée* $\alpha(t)$, *de spectre positif* $\{l_n\}$, $[-\infty < t < +\infty]$ *telle que* $\int_{-\infty}^{\infty} t^p\, d\alpha(t) = M_p [p = 0, 1, \ldots]$.

On retrouve le théorème de Carleman sur le problème des moments de Stieltjes pour $\{l_n\} = \emptyset$.

Théorème C. — *On donne une fonction réelle* $m(x)$ *et une suite positive* $\{\lambda_n\}$ *de densité* $D(r)$, *telle que* $\lambda_{n+1} - \lambda_n > c > 0$. *Soit* $k(r)$ *et* $\mu(r)$ *deux fonctions non décroissantes telles que* $\int^r \left(\pi D(u) - k(u)\right) u^{-1}\, du > \pi \mu(r)$; *posons*

$$\sigma(x) = \overline{\text{borne}}_{u \leq x} \left(x^{-1} m(x) - 2\mu(x)\right)$$

et supposons

$$\int^\infty \exp\left[-\frac{\pi}{2} \int^x \frac{d\sigma(\xi)}{k(\xi)}\right] dx = \infty.$$

Alors les hypothèses : $g(z)$ holomorphe pour $x > 0$, s'annulant sur $\{\lambda_n\}$, $\log |g(z)| < m(x)$ *entraînent* $g(z) \equiv 0$.

La démonstration s'appuie sur notre théorème A′ et sur un théorème de MM. Mandelbrojt et MacLane sur les fonctions holomorphes dans une bande.

On peut prendre pour $k(r)$ la plus grande fonction croissante vérifiant les hypothèses; alors, pour r assez grand, soit $\mu(r)$, soit $k(r)$ se réduit à une constante. Dans le dernier cas, on retrouve un théorème de M. Fuchs.

Le théorème C permet de retrouver très rapidement, et de préciser dans certains cas, la plupart des théorèmes d'unicité établis par M. Mandelbrojt à l'aide de son inégalité fondamentale, ainsi que les extensions qui en ont été données par M. Agmon, sur le problème des moments de Stieltjes, l'approximation polynomiale sur le demi-axe réel positif, le problème des moments de Hamburger, la quasi-analyticité généralisée (sur toute la droite réelle).

GÉOMÉTRIE. — *Extension au simplex de l'espace euclidien à n dimensions d'une propriété du triangle et du tétraèdre.* Note de M. **Alphonse Marmion**, présentée par M. Paul Montel.

La propriété en question est la suivante :

Les cercles (sphères) podaires des points d'une droite relativement à un triangle (tétraèdre) sont orthogonaux à un même cercle [1] (sphère) [2].

Pour rendre les raisonnements plus intuitifs nous allons d'abord exposer une démonstration, différente de celle de Servais, de la propriété du tétraèdre et l'étendre ensuite au cas de n dimensions.

1° Le lieu du sommet d'un trièdre trirectangle dont les faces sont respectivement tangentes à trois quadriques homofocales est une sphère concentrique aux trois quadriques (*sphère orthoptique mixte des trois quadriques*, dont certaines peuvent coïncider).

En effet, si α_i, β_i, γ_i sont les cosinus directeurs des arêtes du trièdre et

$$(1)\qquad Q_i \equiv (A+\lambda_i)u^2+(B+\lambda_i)v^2+(C+\lambda_i)w^2-1=0,$$

les équations tangentielles des quadriques rapportées à leurs axes, l'équation du plan tangent à Q_i normal à $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ sera

$$(2)\qquad \alpha_i x+\beta_i y+\gamma_i z=\pm\sqrt{(A+\lambda_i)\alpha_i^2+(B+\lambda_i)\beta_i^2+(C+\lambda_i)\gamma_i^2}.$$

En ajoutant les équations (2) élevées au carré membre à membre, on obtient, en tenant compte des relations entre les α_i, β_i, γ_i,

$$(3)\qquad x^2+y^2+z^2=A+B+C+\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3=\frac{1}{3}\Sigma[(A+\lambda_i)+(B+\lambda_i)+(C+\lambda_i)],$$

(1) Propriété énoncée par M. T. Lemoyne (*Nouv. Ann. de Math.*, 1904, p. 400) démontrée par de nombreux auteurs.

(2) Propriété démontrée par Servais (*Bull. Acad. des Sc. de Belgique*, 1922, p. 52) à qui elle avait été indiquée par M. V. Thébault.

équation de la sphère orthoptique mixte dont les coefficients sont ainsi des fonctions linéaires des coefficients des équations tangentielles des Q_i;

2° Si une quadrique Q est homofocale à une quadrique Q_0 inscrite à un tétraèdre T, la sphère orthoptique mixte S de Q, Q, Q_0 devient, lorsque Q est dégénérée en un couple de points, la sphère podaire de ces deux points. Pour simplifier le langage, une quadrique homofocale à une quadrique inscrite sera appelée *quadrique infocale* et, étendant la signification de sphère podaire, *nous dirons que* S *est la sphère podaire de la quadrique infocale* Q.

Les quadriques Q_0 inscrites à T forment un système linéaire tangentiel à cinq paramètres (nous dirons un L^5 tangentiel) et les quadriques infocales Q un L^6 tangentiel. Il y a ∞^3 quadriques Q dégénérées en couples de points dont l'un P peut être choisi arbitrairement, l'autre, P' étant alors déterminé (inverse isogonal de P). Les coefficients de l'équation ponctuelle de S sont des fonctions linéaires de ceux des équations tangentielles de Q et Q_0 et comme ces derniers sont eux-mêmes des fonctions linéaires de ceux de Q, les coefficients de l'équation ponctuelle de S sont des fonctions linéaires de ceux de l'équation tangentielle de Q. Donc, *à des quadriques infocales appartenant à un* L^1, L^2 *ou* L^3 *tangentiel correspondent des sphères podaires appartenant à un* L^1, L^2 ou L^3 ponctuel.

3° Les quadriques infocales contenant une droite Δ, assujetties de ce fait à trois conditions linéaires tangentielles, forment un L^3 tangentiel. Leurs sphères podaires forment donc un L^3 ponctuel, c'est-à-dire *sont orthogonales à une même sphère*. Or les quadriques formées d'un point de Δ et de son isogonal appartiennent à cette famille de quadriques, ce qui établit la propriété.

Prenons maintenant le cas de l'espace euclidien à n dimensions E_n. La propriété 1° s'y étend évidemment, et si Q est une quadrique de cet espace homofocale à une quadrique Q_0 inscrite à un simplex T, la sphère orthoptique mixte S lieu du sommet d'un n-èdre rectangle dont $n-1$ plans [3] sont tangents à Q et 1 à Q_0 devient, lorsque Q est dégénérée en un couple de points, la sphère podaire de ces deux points. Les coefficients de l'équation ponctuelle de S sont des fonctions linéaires de ceux de l'équation tangentielle de Q et par suite, à des quadriques infocales Q appartenant à un L^1, L^2, ... L^n tangentiel correspondent des sphères podaires S appartenant à un L^1, L^2, ... L^n ponctuel.

Les quadriques de E_n forment un système linéaire tangentiel à $n(n+3)/2$ paramètres, les Q_0 à $[n(n+3)/2]-(n+1)$ et les Q à $[n(n+3)/2]-n=n(n+1)/2$ paramètres.

Une telle quadrique Q peut se décomposer en deux points dont l'un P choisi arbitrairement car l'identification donne $n(n+3)/2$ équations linéaires et il

---

(3) Nous employons la terminologie de Jordan dans son *Essai sur la Géométrie à n dimensions* (*Bull. Soc. Math.*, 3, 1875, p. 103-174).

y a $[n(n+1)/2]+n=[n(n+3)/2]$ inconnues, les $n(n+1)/2$ paramètres de Q et les n du deuxième point P' qui est alors déterminé.

Cherchons un système linéaire tangentiel de quadriques infocales tel que tout point P d'une droite Δ et son isogonal P' constituent une quadrique dégénérée faisant partie du système. Si l'on prend deux points de Δ pour sommets $u_1=0$ et $u_2=0$ du simplex de référence il faut et il suffit que dans l'équation de la quadrique les coefficients des termes ne contenant que les $n-1$ autres coordonnées tangentielles soient nuls, ce qui fait $(n-1)n/2$ conditions linéaires tangentielles. Il restera donc

$$\frac{n(n+1)}{2}-\frac{n(n-1)}{2}=n \text{ paramètres,}$$

A ce L^n tangentiel de quadriques infocales correspondra un L^n ponctuel de sphères podaires, c'est-à-dire que ces sphères de E_n seront orthogonales à une même sphère. Or celles des quadriques dégénérées en deux points sont les sphères podaires des points de la droite Δ, ce qui établit la propriété.

Conséquence. — Dans le L^n tangentiel de quadriques infocales, les quadriques inscrites forment un L^{n-1} ayant $n+1$ quadriques réduites à deux points (1 sommet et l'intersection de Δ avec la face opposée). Les sphères podaires de ces $n+1$ couples (sphères décrites sur ces couples comme diamètres) appartiennent à un L^{n-1} ponctuel, c'est-à-dire *se coupent aux deux mêmes points*, extension à l'espace à n dimensions d'un théorème de Serret sur le tétraèdre [4]. Les milieux de ces couples sont dans un plan.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la répartition des périodes d'occupation ininterrompue d'un guichet.* Note (*) de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Émile Borel.

A l'aide du théorème de Bernoulli, M. E. Borel [1] a déterminé les probabilités p_n pour que les périodes d'occupation ininterrompue (p. o.) d'un guichet où les visiteurs se présentent selon la loi de Poisson, soient composées de $n=1, 2,\ldots$ durées d'opération (d. o.) de longueurs identiques. Pour des d. o. variables, se pose le problème de construire en outre les fonctions de répartition (f. r.) $g_n(t)$ [normées ici de telle sorte que $g_n(\infty)=p_n$] des p. o. composées d'exactement n d. o. (« p. o. de classe n ») dont nous donnons la solution dans certaines hypothèses. Désignons par X_n $(\geq X_{n-1} \geq \ldots \geq X_0=0)$, T_n, τ_n $(n=0, 1, \ldots)$ respectivement les instants d'arrivée, les d. o. et les délais

(4) *Géométrie de direction*, p. 267, n° 238.

(*) Séance du 12 mai 1952.

(1) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 452-456.

d'attente des visiteurs, traités selon leur ordre d'arrivée; on a alors

(1) $$\tau_n = \max(X_{n-1} + \tau_{n-1} + T_{n-1} - X_n, 0) \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Supposons que les v. a. indépendantes T_n et $Y_n = X_{n+1} - X_n$ $(n = 0, 1, \ldots)$ obéissent aux lois

(2) $$\text{Prob}(t < T_n < t + dt) = df_1(t), \qquad \text{Prob}(y < Y_n < y + dy) = df_2(t)$$

dont les fonctions caractéristiques (f. c.) $\varepsilon_i(z) = \int_0^\infty e^{zt}\, df_i(t)$ $(i = 1, 2)$ satisfassent aux relations $\varepsilon_{1,2}(z) = O(z^{-\delta})$ pour $R(z) \leq \delta'$, $|z| \to \infty$ $(0 < \delta, \delta' \ll 1)$.

La probabilité conditionnelle pour que la p. o. qui, dans l'hypothèse $\tau_{n_0} = 0$, commence à l'instant X_{n_0}, soit de classe n, est indépendante de n_0; pour calculer les $g_n(t)$, nous pouvons donc admettre que $n_0 = 0$, $\tau_0 = 0$. Les inégalités $\tau_1 > 0, \ldots, \tau_{n-1} > 0$, $\tau_n < 0$, nécessaires et suffisantes pour que la p. o. qui débute à l'instant $X_0 = 0$, soit de classe n, prennent à l'aide de (1) la forme

(3) $$\tau_\nu = \sum_{i=0}^{\nu-1} T_i - X_\nu = \sum_{i=0}^{\nu-1} (T_i - Y_i) > 0 \quad (\nu = 1, \ldots, n-1); \qquad \tau_n = \sum_{i=0}^{n-1} (T_i - Y_i) < 0.$$

Pour la f. c. de $g_n(t)$ nous obtenons ainsi, pour $R(q) \geq 0$, en utilisant la fonction $sx = 1\ (x > 0)$, $= 0\ (x < 0)$,

(4) $$\left\{\begin{aligned} \gamma_n(q) &= \mathfrak{M}\left[e^{-q\sum_0^{n-1} T_i}\left(1 - s\sum_{i=0}^{n-1}(T_i - Y_i)\right)\prod_{\nu=1}^{n-1} s\sum_{i=0}^{\nu-1}(T_i - Y_i)\right] \\ &= \int_0^\infty df_1(t_0)\ldots\int_0^\infty df_1(t_{n-1})\int_0^\infty df_2(y_0)\ldots\int_0^\infty df_2(y_{n-1}) \\ &\quad \times e^{-q\sum_0^{n-1} t_i}\left[\prod_{\nu=1}^{n-1} s\sum_{i=0}^{\nu-1}(t_i - y_i) - \prod_{\nu=0}^{n-1} s\sum_{i=0}^{\nu}(t_i - y_i)\right]. \end{aligned}\right.$$

Pour $s\sum_{i=0}^{\nu-j}$ $(j = 0, 1)$, introduisons les expressions

(5) $$\left\{\begin{aligned} & s\sum_{i=0}^{\nu-j}(t_i - y_i) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\delta_{n-\nu}}^{i\infty+\delta_{n-\nu}} \exp\left[(\zeta_{n-\nu} - \zeta_{n-\nu-1})\sum_{i=0}^{\nu-j}(t_i - y_i)\right]\frac{d\zeta_{n-\nu}}{\zeta_{n-\nu} - \zeta_{n-\nu-1}} \\ & (0 < \delta_1 < \ldots < \delta_n;\ \zeta_0 = 0;\ j = 0, 1) \end{aligned}\right.$$

et effectuons les intégrations réelles; à l'aide des notations $\alpha_0 = 1$ et

(6) $$\left\{\begin{aligned} & \alpha_n(\zeta_0, q) = \frac{1}{(2\pi i)^n}\int_{-i\infty+\delta_1}^{i\infty+\delta_1}\cdots\int_{-i\infty+\delta_n}^{i\infty+\delta_n}\prod_{\nu=1}^{n}\frac{\varepsilon_1(-q+\zeta_\nu)\,\varepsilon_2(-\zeta_\nu)}{\zeta_\nu - \zeta_{\nu-1}}\, d\zeta_1\ldots d\zeta_n \\ & (n = 1, 2, \ldots), \end{aligned}\right.$$

(7) $$\sum_{n=0}^{\infty} z^n \alpha_n(\zeta, q) = A(\zeta, q, z).$$

nous obtenons

$$\gamma_n(q) = \alpha_{n-1}(0, q)\,\varepsilon_1(-q) - \alpha_n(0, q); \qquad \sum_{n=1}^{\infty} z^n \gamma_n(q) = 1 - \big(1 - z\varepsilon_1(-q)\big)\,A(0, q, z).$$

Nous avons ensuite

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty+0}^{i\infty+0} \frac{\varepsilon_1(-q+\zeta)\,\varepsilon_2(-\zeta)}{\zeta-\xi}\,\alpha_n(\zeta, q)\,d\zeta = \alpha_{n+1}(\xi, q),$$

(8) $$A(\xi, q, \zeta) = 1 + \frac{z}{2\pi i}\int_{-i\infty+0}^{i\infty+0} \frac{\varepsilon_1(-q+\zeta)\,\varepsilon_2(-\zeta)}{\zeta-\xi}\,A(\zeta, q, z)\,d\zeta;$$

la solution de cette équation intégrale ([2]) est

(9) $$\begin{cases} A(\xi, q, z) = \exp\left[-\dfrac{1}{2\pi i}\displaystyle\int_{-i\infty+0}^{i\infty+0} \log\big(1 - z\varepsilon_1(-q+\zeta)\,\varepsilon_2(-\zeta)\big)\frac{d\zeta}{\zeta-\xi}\right] \\ \big(R(\zeta-\xi),\ R(q-\zeta) > 0,\ |z| < 1\big). \end{cases}$$

De là résulte pour la fonction génératrice des $\gamma_n(q)$:

(10) $$\sum_{n=1}^{\infty} z^n \gamma_n(q) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty-0}^{i\infty-0} \log\big(1 - z\varepsilon_1(-q+\zeta)\,\varepsilon_2(-\zeta)\big)\frac{d\zeta}{\zeta}\right];$$

cette formule, légèrement modifiée dans le cas où Prob. $\{T = Y\} > 0$, reste valable si $\varepsilon_1(z)$ et $\varepsilon_2(z)$ sont des polynomes en e^{hz} $(h > 0)$.

Pour $f_2(t) = 1 - e^{-\eta t}$, $\varepsilon_2(z) = \eta/(\eta - z)$ (ce qui implique la loi de Poisson pour le nombre d'arrivées), il vient, à l'aide de la formule d'inversion de Lagrange,

(11) $$g_n(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+0}^{i\infty+0} e^{qt}\,[\varepsilon_1^n(x)]^{(n-1)}_{x=-q-\eta}\,\frac{dq}{q} \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

(12) $$\sum_{n=1}^{\infty} g_n(t) = 1 - \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+0}^{i\infty-0} e^{qt}\,\frac{q_0 - q}{q\eta}\,dq,$$

q_0 désignant l'unique solution de l'équation

$$q + \eta - q_0 = \eta\varepsilon_1(-q_0) \qquad \big(R(q) \geq 0,\ q \neq 0\big)$$

telle que $R(q_0) > 0$; au sujet d'une autre démonstration de (12), *voir* ([3]).

Pour la probabilité pour qu'une p. o. soit de la classe ∞, nous trouvons

(13) $$p_\infty = \mathfrak{M}\prod_{\nu=1}^{\infty} s\tau_\nu = 1 - \sum_{n=1}^{\infty}\mathfrak{M}\left[\prod_{\nu=1}^{n-1} s\tau_\nu - \prod_{\nu=1}^{n} s\tau_\nu\right] = 1 - \sum_{n=1}^{\infty}\gamma_n(0)$$
$$= \lim_{z=1-0} \exp\left[-\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty-0}^{i\infty-0} \log\big(1 - z\varepsilon_1(\zeta)\,\varepsilon_2(-\zeta)\big)\,d\zeta\right];$$

il vient $p_\infty = 0$ ou $p_\infty > 0$, selon que $\varepsilon_1'(0) \leq \varepsilon_2'(0)$ ou $\varepsilon_1'(0) > \varepsilon_2'(0)$.

([2]) F. Pollaczek, *Journ. Math. pures et appl.*, (9e série), **24**, 1945, p. 73.

([3]) D. G. Kendall, *Journ. Royal Statist. Soc. B.*, **13**, 1951 (à paraître).

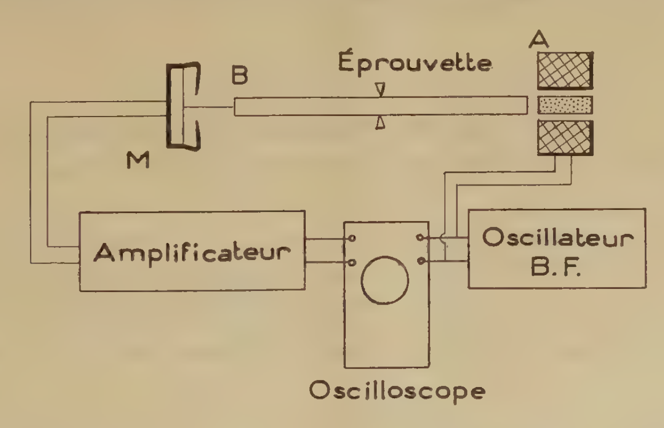
ÉLASTICITÉ. — *Mesure du module d'Young de barreaux métalliques par une méthode électromagnétique.* Note de MM. **Jean Savornin** et **Georges Renucci**, présentée par M. Jean Cabannes.

La méthode est applicable à des tiges métalliques même non magnétiques. Une telle tige AB tenue en son milieu par un anneau de caoutchouc est mise en vibration par un champ magnétique alternatif non uniforme créé près d'une extrémité A : une force répulsive agit sur les courants induits dans la tige avec une fréquence double de celle du champ. La résonance sur la fréquence propre de la tige est appréciée à l'oscilloscope : la fréquence de l'oscillateur BF créant le champ et la fréquence recueillie à l'extrémité B de la tige donnent la figure (1 : 2) de Lissajous.

Les vibrations longitudinales de barreaux métalliques de longueur L, de densité d, permettent de mesurer le module d'Young E par détermination de la fréquence propre $N = (1/2L)\sqrt{(E/d)}$. Si la longueur est grande devant le diamètre, la correction de contraction transversale est négligeable.

L'un des procédés employés [1] consiste à donner un choc à une extrémité du barreau fixé en son milieu, et à étudier les vibrations propres à l'aide d'un quartz piézoélectrique placé près de l'autre extrémité, ou séparé d'elle par une goutte de liquide; si le métal de l'éprouvette est magnétique, l'extrémité vibrante induit dans la bobine une f. é. m. oscillatoire amortie dont on mesure la fréquence.

Dispositif expérimental. — Il est plus avantageux de communiquer à l'éprouvette des vibrations entretenues : le problème est aisé à résoudre s'il s'agit d'un métal magnétique. Dans le cas d'un métal non magnétique, nous avons réussi à le mettre en vibration grâce aux courants induits dans la masse par un champ magnétique alternatif. Le montage est représenté sur la figure.



L'éprouvette est une tige AB tenue en son milieu par un anneau en caoutchouc; elle entre en vibration sur sa fréquence fondamentale N (un ventre à

(1) C. Florisson, *Mém. Soc. Fr. des Mécaniciens*, Communication du 2 février 1938.

chaque extrémité) lorsque l'oscillateur B. F. étalonné envoie la fréquence N/2 dans la bobine A à noyau de fer divisé. L'oscillation est mise en évidence par un capteur de vibrations constitué par un simple écouteur téléphonique dont la membrane M est placée vis-à-vis de l'extrémité B. Une petite aiguille métallique très fine disposée lâchement entre M et B facilite beaucoup l'observation de la résonance, sans altérer de façon appréciable la fréquence propre de l'éprouvette. La réponse du capteur, amplifiée, est appliquée aux plaques de déviation verticale d'un oscilloscope dont les plaques de déviation horizontale reçoivent a tension B. F. de l'oscillateur. On aperçoit sur l'écran une figure de Lissajous, dont la hauteur renseigne sur l'amplitude des oscillations du barreau. Cette hauteur passe par un maximum très accentué lorsque la fréquence varie aux environs de N/2. Il est possible d'exciter le barreau par des fréquences sous-harmoniques autres que N/2, mais l'amplitude est moins forte.

La répulsion de l'extrémité A de l'éprouvette par le champ alternatif est celle qui intervient dans l'expérience bien connue de l' « anneau sauteur » (E. Thomson). On peut aussi faire un rapprochement avec la méthode utilisée par H. Saint-Clair (²) pour mettre en vibration un cylindre très court en duralumin fonctionnant comme projecteur à ultrasons.

Résultats. — L'appareillage nous a permis de déterminer le module d'Young E de barreaux métalliques divers. C'est ainsi qu'un échantillon de cadmium de diamètre 8 mm, de longueur 17,73 cm, vibrait sur la fréquence N = 7060. On en a déduit pour valeur de E :

$$(5,67 \pm 0,05).10^{11}\,\text{C. G. S.}$$

Nous étendons actuellement la méthode à des échantillons de substances isolantes : la tige est munie à ses extrémités d'un léger disque ou anneau métallique.

ASTRONOMIE. — *Nouvelle recherche d'une atmosphère au voisinage de la Lune.* Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

J'ai recherché à nouveau une faible atmosphère lunaire en étudiant, avec le coronographe et un polariscope à frange, la lumière crépusculaire polarisée qu'elle diffuserait au delà des cornes du croissant. La faible polarisation du fonds lumineux était compensée ; une polarisation auxiliaire augmentait la précision. La densité au sol de l'atmosphère de la Lune est inférieure au milliardième de celle de la Terre.

En 1949, j'avais essayé, avec B. Lyot et sur son conseil, de déceler une faible atmosphère entourant la Lune. Nous recherchions la lueur crépusculaire qu'elle diffuserait au bord du disque au delà des cornes du crois-

(²) *Rev. Sc. Inst.*, 12, 1941, p. 250.

sant [1]. Pour augmenter son contraste, nous avions diminué la lumière lunaire diffusée par l'atmosphère terrestre et la lunette en utilisant le coronographe du Pic du Midi. Sur les clichés, l'analyse de la distribution de la brillance avait montré que la densité de l'atmosphère lunaire au niveau du sol est inférieure au cent-millionième de celle de l'atmosphère terrestre.

J'ai cherché depuis à découvrir une atmosphère lunaire encore moins dense en analysant près des cornes du croissant la distribution de la *polarisation de la lumière* [2].

A la quadrature, la lumière crépusculaire de l'atmosphère lunaire est totalement polarisée; elle s'observe à travers un fonds lumineux, faiblement polarisé, qui provient de la diffusion de la lumière lunaire et de la lumière cendrée; pour l'angle de phase 100°, ces deux lumières ont même polarisation, celle du fonds est uniforme et peut être exactement compensée en tout point du champ; la polarisation de l'atmosphère lunaire subsiste seule, affaiblie par la lumière du fond; elle peut être décelée avec un seuil de sensibilité beaucoup plus bas que celui correspondant au contraste de la lueur.

Mesure de la polarisation. — L'image de la région de la pointe du croissant lunaire, formée par le coronographe, est projetée à l'infini par une lentille de 9,5 cm de foyer, suivie d'un polariscope de Savart-Lyot [3] qui produit sans perte de lumière des franges à l'infini, perpendiculaires au bord lunaire, d'écartement 10′; leur contraste est en chaque point proportionnel à la proportion de lumière polarisée. Une seconde lentille de 9,5 cm de foyer projette l'image sur une plaque photographique, striée par les franges du polariscope; le diamètre de l'image lunaire est de 28 cm. Avant la lentille, une lame de verre mince est interposée; son inclinaison autour d'un axe parallèle à la direction des franges permet de compenser la polarisation du fond lumineux. Cette lame est suivie, comme dans le polarimètre de Lyot [3], d'une seconde lame, inclinée autour d'un axe qui peut être soit parallèle, soit perpendiculaire à celui de la première lame; elle produit une polarisation auxiliaire qui fait réapparaître de faibles franges dans tout le champ; leur contraste est le même pour les deux positions de la lame. Dans la région de champ où se trouve l'atmosphère, la polarisation auxiliaire s'ajoute et se retranche respectivement à celle de l'atmosphère et l'égalité des contrastes des franges est rompue.

Avantages de la mesure polarimétrique. — La lueur de l'atmosphère est striée par des bandes juxtaposées, serrées et répétées. Elles s'observent

---

(1) B. Lyot et A. Dollfus, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1277.

(2) J'avais signalé cette possibilité en 1948, à la Commission 16, de l'Union Astronomique Internationale : *Trans. I. A. U.*, 7, p. 168.

(3) B. Lyot, *Thèse*, 1929.

encore avec un contraste au moins deux fois plus faible que celui nécessaire pour déceler globalement la lueur. L'introduction de la polarisation auxiliaire double encore cette sensibilité. L'angle de phase convenable est 100°; en 1949, il avait été de 61°. Le croissant lunaire présentera donc une surface réduite, une brillance plus faible, un assombrissement le long du terminateur, qui diminueront beaucoup la diffusion près des cornes. Si l'on a soin d'arrêter la lumière cendrée brillante et étendue, par un cache débordant le disque du coronographe et ne démasquant qu'une petite région autour de la corne du croissant, le fond lumineux sera beaucoup plus sombre.

Clichés obtenus. — Après plusieurs essais, le 25 avril 1950, le ciel fut particulièrement pur au Pic du Midi, avec un angle de phase de 95°. Deux clichés furent obtenus sur plaque Eastman 103 *a*E, avec filtre orangé Wratten 12, temps de pose 1 h chacun, en compensant la polarisation du fonds $P = 83\ {}^0/_{00}$ et en ajoutant respectivement, dans chaque sens, une polarisation auxiliaire de $45\ {}^0/_{00}$.

Étude des clichés. — J'ai agrandi et contretypé deux fois les images, afin de rendre observable la granulation de l'émulsion. A l'emplacement de la lueur de l'atmosphère, les franges ne montraient pas de différences de contraste significatives eu égard aux fluctuations de la granulation. Sur une plaque identique, j'ai photographié une série de franges produites par des polarisations croissantes de 3 en $3\ {}^0/_{00}$ autour de la valeur $45\ {}^0/_{00}$ et trouvé le seuil de polarisation décelable dans les conditions précédentes, soit $9\ {}^0/_{00}$. Toutefois, le 25 avril, la frange centrale du polariscope n'était pas très correctement placée, ce qui oblige à doubler la valeur de ce seuil. Par contre, le ciel donnait un fond diffusé exceptionnellement réduit; la brillance était 1/60 de celle de la lumière cendrée, soit $1{,}6.10^{-7}$ sb.

Densité limite de l'atmosphère. — Soit B_a la brillance de l'atmosphère lunaire observée au niveau du sol, P_a sa polarisation, B_f et P_f la brillance et la polarisation du fond lumineux; après compensation de P_f, on observe la polarisation : $P = (P_a - P_f)B_a/B_f$. P étant relatif à la lueur globale comprise jusqu'à l'isophote $B_a/2$, on trouve : $B_a \leq 5.10^{-9}$ sb, auquel correspond, dans le cas du CO_2 [1], une densité au sol inférieure à $0{,}5.10^{-9}$ fois celle de l'atmosphère terrestre. *L'atmosphère permanente de la Lune possède une densité très probablement inférieure au milliardième de celle de l'atmosphère terrestre.* Cette limite est dix fois plus faible que celle obtenue par photométrie en 1949. Elle n'exclut pas l'existence éventuelle de vapeurs plus denses, mais passagères ou localisées.

Perfectionnement de la méthode. — Pour rechercher une atmosphère encore plus faible, on pourra substituer au polariscope le dispositif à grille demi-onde que nous avons décrit [4]; la sensibilité sera doublée.

---

[4] B. Lyot et A. Dollfus, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1773.

On pourra opérer en lumière violette : la brillance de l'atmosphère lunaire augmentera comme λ^{-4}, celle du fond diffusé augmentera presque autant, mais la Lune étant 2,5 fois moins brillante, la sensibilité sera accrue dans ce rapport.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie des modifications ordre-désordre dans les alliages* Au-Cu_3. Note de M. **Gérard Fournet**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons appliqué et complété la théorie d'Yvon en tenant compte des seconds voisins. Les déterminations théoriques de l'ordre à grande distance et de l'ordre à petite distance sont en bon accord avec les faits.

Dans une Note précédente [1], dont nous conservons les notations, nous avions donné de nouvelles précisions théoriques sur les modifications ordre-désordre des alliages Cu-Zn; à partir des mêmes hypothèses nous avons entrepris l'étude des alliages Au-Cu_3.

Nous avons utilisé les termes à un nœud et les termes à deux nœuds de la théorie d'Yvon [2] en faisant intervenir les énergies $W(r_1)$ et $W(r_2)$ relatives aux premiers et seconds voisins. Nous rappelons que l'énergie $W(r)$ est définie par

$$W(r) = W_{\text{CuCu}}(r) + W_{\text{AuAu}}(r) - 2W_{\text{CuAu}}(r)$$

où $W_{AB}(r)$ désigne l'énergie potentielle mutuelle d'un couple d'atomes A et B à la distance r l'un de l'autre. La théorie d'Yvon ne fournit que des solutions *possibles* [3] de l'ordre à grande distance s; pour obtenir la courbe représentative de s en fonction de la température T nous avons dû calculer et tenir compte de la fonction de l'énergie libre de configuration. En choisissant — 0,5 comme valeur du rapport de $W(r_2)$ à $W(r_1)$ nous trouvons une courbe $s = f(T)$ en accord avec les déterminations expérimentales [4]; cette courbe théorique présente une discontinuité (la valeur de s tombe brusquement de 0,8 à zéro) pour une certaine température, température que nous identifions à la température critique.

Pour étudier l'ordre à petite distance, il suffit de considérer les expressions des « densités simultanées » $n_2(r_i)$, probabilités de trouver deux atomes d'or à la distance r_i. Nous avons effectué ce calcul en tenant compte des termes à deux nœuds, des termes à trois nœuds et des énergies $W(r_1)$ et $W(r_2)$. Dans

---

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 155.

(2) *Cahiers de Physique*, **28**, 1945, p. 1.

(3) G. Fournet, *J. Phys.*, **13**, 1952, p. 14 A.

(4) D. T. Keating et B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1951, p. 286.

(5) *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 669.

cette approximation, *l'ordre à petite distance s'étend jusqu'aux huitièmes voisins.* Nous avons comparé nos déterminations théoriques avec les déterminations expérimentales de Cowley ([5]). Les variables « α_i » étudiées par Cowley sont liées aux densités simultanées $n_2(r_i)$ par

$$16 n_2(r_i) = 1 + 3\alpha_i;$$

l'expression 16 n_2 (r) est égale à l'unité quand l'ordre à petite distance correspondant est nul.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons indiqué les valeurs expérimentales et théoriques de $16 n_2(r_i)$ pour $i = 1, 2, \ldots, 8$, c'est-à-dire pour les huit premières couches de voisins.

Les valeurs théoriques ont été calculées en supposant que le rapport de $W(r_2)$ à $W(r_1)$ est égal à — 0,5. Nous indiquons nos résultats pour les températures de 405, 460 et 550°C.

	400°C.		460°C.		550°C.	
i.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.
1.........	0,544	0,520	0,556	0,559	0,607	0,607
2.........	1,558	1,880	1,516	1,760	1,315	1,635
3.........	1,027	1,059	1,057	1,052	1,078	1,046
4.........	1,285	1,248	1,204	0,206	1,135	1,166
5.........	0,841	0,855	0,853	1,880	0,904	0,903
6.........	1,075	1,000	1,021	1,000	0,973	1,000
7.........	0,952	1,000	0,976	1,000	0,991	1,000
8.........	1,144	1,045	1,126	1,035	1,057	1,025

La précision absolue des déterminations expérimentales étant de 0,030 sur les quantités $16 n_2(r_i)$, nous pouvons dire qu'il y a bon accord entre les faits et les prévisions théoriques.

Pour expliquer l'ensemble des phénomènes d'ordre à grande et à petite distances nous pouvons choisir la valeur 10^{-13} erg pour $W(r_1)$. Cette valeur est tout à fait acceptable quand on sait que l'énergie $W_{CuCu}(r_1)$ est de l'ordre de 2.10^{-11} erg ([6]).

Nous avons étudié l'influence de l'énergie $W(r_3)$ entre troisièmes voisins sur les densités simultanées $n_2(r_i)$; nous avons ainsi trouvé que l'accord est optimum pour $W(r_3)/W(r_1) = 0,0$. Nous pensons donc que les désaccords qui subsistent (ordre à petite distance entre seconds voisins, différence entre les valeurs — 0,84 et $1,1 1^{-13}$ erg de $W(r_1)$ qui assurent l'accord optimum pour les phénomènes d'ordre à grande distance d'une part et les phénomènes d'ordre à petite distance d'autre part) pourraient peut-être disparaître en tenant compte des termes faisant intervenir un nombre de nœuds plus élevé.

([6]) K. Fuchs, F. Seitz, *The modern theory of Solids*, Chap. X.

La connaissance des valeurs de $n_2(r_i)$ suffit pour déterminer le « réseau réciproque » de $Au-Cu_3$ et donc pour prévoir tous les phénomènes de diffusion des rayons X auxquels cet alliage peut donner lieu. Nous avons ainsi calculé théoriquement, pour une température de 405° C, la forme des lignes d'iso-intensité dans le plan (100) du réseau réciproque; nos résultats sont en accord satisfaisant avec les déterminations expérimentales ([5]). Dans le cadre général de la diffusion des rayons X par la matière, nous donnons ainsi un nouvel exemple de relation entre l'intensité du rayonnement diffusé aux énergies d'interaction entre atomes; nous avons donné par ailleurs ([7]), ([8]) ces relations dans le cas des gaz, des liquides et des solutions.

Notons enfin que notre méthode d'étude des transformations ordre-désordre permet de prévoir quantativement les phénomènes d'ordre à petite distance à partir de données expérimentales sur l'ordre à grande distance.

Un mémoire détaillé sur ce travail paraîtra dans un autre Recueil.

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Adsorption de l'acide myristique et de l'acide palmitique sur la paraffine.* Note (*) de Mme **Lina Guastalla**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Rappel de la méthode de mesure des « pressions interfaciales » p_i (sur la paraffine solide) et des pressions superficielles p des acides gras adsorbés à partir de leurs solutions. On peut traiter comme des couches d'adsorption les films *stables* prélevés sur une lame paraffinée (acides à longue chaîne), en introduisant une concentration d'équilibre c. Particularités observées.

Rappelons que l'on détermine la pression interfaciale p_i d'un film adsorbé sur un solide à partir d'une solution, en faisant la différence des tensions d'adhésion $\tau_{sol} - \tau_0$ de la solution et du solvant pur par rapport à ce solide; elle représente l'énergie libre d'adsorption des molécules du film à l'interface, comme la pression superficielle p, différence $(\gamma_0 - \gamma)$ des tensions superficielles, représente l'énergie libre d'adsorption à la surface libre liquide ([1]).

Des mesures de tension superficielle γ et de tension d'adhésion τ sur la paraffine ont été faites au tensiomètre à deux fils de torsion (vers 20° C) pour une série d'acides gras à chaîne saturée, à partir de leurs solutions dans HCl N/100. Les courbes représentant p_i et p en fonction des concentrations ont des formes analogues pour les acides légers; à partir de C_7, comme on le

---

([7]) G. Fournet, *Acta Crystallographica*, 4, 1951, p. 293.
([8]) G. Fournet, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 74, 1951, p. 37.

(*) Séance du 12 mai 1952.
([1]) J. et L. Guastalla, D. Luzzatti, H. L. Rosano et L. Sharaga, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 220.

sait ([2]), les courbes des p manifestent une tendance de plus en plus nette à un changement d'état (inflexion); cette tendance n'apparaît pas dans la courbe des p_i. Pour l'acide laurique (C_{12}), le changement d'état en p est net (point anguleux); la courbe des p_i ne présente aucune inflexion. La différence $(p_i - p)$, qui s'accentue avec la longueur de la chaîne, est ici de l'ordre de 5-6 dynes/cm dans un grand domaine de concentrations ([3]).

Étude des acides insolubles en C_{14} *et* C_{16}. — Des films de ces acides sont déposés sur l'eau acidulée : on mesure les pressions superficielles p, et (par différence de tensions d'adhésion) les pressions interfaciales p_i de la couche prélevée sur la lame paraffinée plongée à travers le film ([4]). On porte p_i et p en fonction de l'aire superficielle σ. A tout palier en $(p - \sigma)$ correspond une valeur constante de p_i (*fig.* 1).

Pour étendre à ces acides insolubles les conceptions utilisées dans l'étude des acides solubles, on s'est appuyé sur le travail de L. Saraga ([5]) qui a montré que l'on pouvait considérer un film étalé à la surface libre d'un liquide comme en équilibre avec une couche sous-jacente très mince de sa solution, et l'on a admis que le film interfacial prélevé était lui aussi en équilibre avec cette même couche mince de solution. On a pu alors relier (comme suit) la pression superficielle et la pression interfaciale à la concentration c de la solution sous-jacente, connue toutefois à un facteur constant près. De l'équation de Gibbs,

$$\delta = \frac{1}{\sigma} = \frac{dp}{kT\,d\ln c},$$

on tire

$$\int \sigma\, dp = kT \ln \frac{c}{A}.$$

Le premier terme s'obtient par intégration graphique de l'isotherme $(p - \sigma)$; on en tire les valeurs de c/A (A, constante d'intégration) correspondant aux diverses valeurs de p et de p_i.

La concentration de la couche superficielle du liquide en équilibre avec les deux films adsorbés est la seule grandeur commune à laquelle on puisse rapporter les mesures faites simultanément de p et de p_i (car si l'on connaît l'aire moléculaire superficielle σ, on ne sait rien *a priori* de l'aire moléculaire σ_i du film interfacial). Un palier en $(p - \sigma)$ correspond à une valeur constante de la concentration de la zone liquide en équilibre avec la couche superficielle comme avec la couche interfaciale, donc à une valeur constante de p_i; cette valeur

---

([2]) FRUMKIN, *Z. Phys. Chem.*, **116**, 1925, p. 466.

([3]) L. GUASTALLA, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 215.

([4]) Ces conceptions doivent se substituer à celles qui nous avaient guidés dans un travail préliminaire (L. et J. GUASTALLA, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1575).

([5]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 46.

constante ne donne aucune indication sur l'éventualité d'un équilibre de phases dans le film adsorbé sur le solide.

Acide myristique. — Alors que la courbe $p - c/A$ présente deux points anguleux (correspondant à la vaporisation et au changement d'état « liquide lâche »-« liquide condensé »), la courbe $p_i - c/A$ est partout continue et présente seulement une inflexion à sa partie inférieure (*fig.* 2).

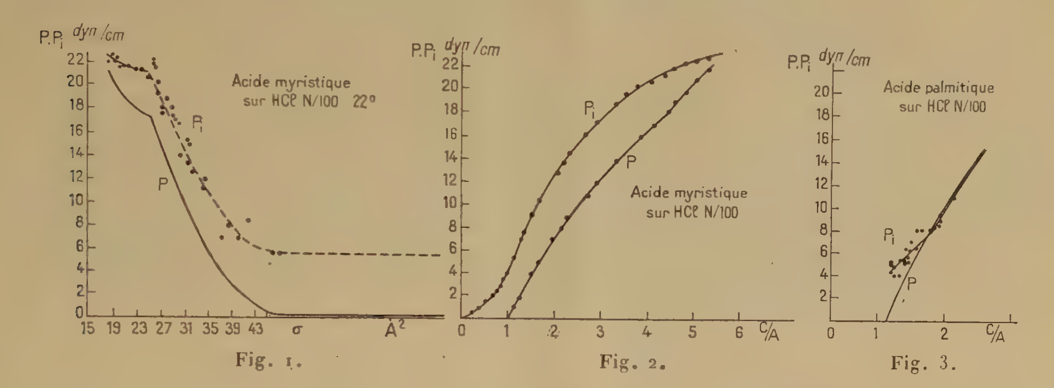


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Acide palmitique. — Les valeurs de p_i déterminées à la *descente* de la lame paraffinée et à la *remontée*, valeurs pratiquement confondues dans les cas précédents, sont ici distinctes; les cycles d'hystérésis correspondants ont une ampleur anormale. La courbe des p_i d'entrée (*fig.* 3) paraît seule significative : en effet des mesures de taux de prélèvement ont montré (sauf dans le cas d'une manipulation rapide) des anomalies dans la restitution du film prélevé.

On observe en p_i, vers 7 dynes/cm, une cassure sans correspondance en p, paraissant indiquer un changement d'état de la couche interfaciale.

OPTIQUE. — *Sur les déphasages que subit une onde plane par réflexion ou par transmission à travers une couche métallique très mince.* Note de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons indiqué dans une précédente Note [1] les expressions donnant les facteurs de réflexion et de transmission d'une couche absorbante très mince. Nous nous proposons d'examiner maintenant les déphasages que subit une onde plane lorsqu'elle se réfléchit sur une telle couche ou lorsqu'elle la traverse.

Désignons par n_0, n_2, φ_0 et φ_2 les indices de réfraction et les angles d'incidence dans les milieux extrêmes supposés transparents, $\bar{n} = n - ik$ étant « l'indice complexe » du métal déposé en couche mince d'épaisseur d. Les coefficients de réflexion sur la couche pour une onde incidente dans les milieux d'indices n_0 et n_2 sont $r = \rho \exp(i\delta_r)$ et $r' = \rho' \exp(i\delta_{r'})$ respectivement, tandis

(1) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 198.

que le coefficient de transmission est $t = \tau \exp(i\delta_t)$ lorsque l'onde incidente se trouve dans le milieu d'indice n_0. Si l'on désigne par $\rho_1 \exp(i\theta_1)$ et $\rho_2 \exp(i\theta_2)$ les coefficients de réflexion aux interfaces $n_0/\bar{n}$ et $\bar{n}/n_2$ respectivement, tandis que les coefficients de transmission correspondants sont $\tau_1 \exp(i\psi_1)$ et $\tau_2 \exp(i\psi_2)$, on sait que

$$r = \frac{\rho_1 e^{i\theta_1} e^{i(p-iq)\eta} + \rho_2 e^{i\theta_2} e^{-i(p-iq)\eta}}{e^{i(p-iq)\eta} + \rho_1 \rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)} e^{-i(p-iq)\eta}}, \qquad r' = -\frac{\rho_2 e^{i\theta_2} e^{i(p-iq)\eta} + \rho_1 e^{i\theta_1} e^{-i(p-iq)\eta}}{e^{i(p-iq)\eta} + \rho_1 \rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)} e^{-i(p-iq)\eta}},$$

$$t = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{i(\psi_1+\psi_2)}}{e^{i(p-iq)\eta} + \rho_1 \rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)} e^{-i(p-iq)\eta}},$$

où $\eta = 2\pi d/\lambda$, λ étant la longueur d'onde dans le vide de la radiation monochromatique incidente et $(p - iq)^2 = (n - ik)^2 - n_0^2 \sin^2\varphi_0$. Les origines des phases sont les interfaces $n_0/\bar{n}$ pour δ_r et $\bar{n}/n_2$ pour $\delta_{r'}$ et δ_t. Si l'on développe en série les exponentielles contenant η, on obtient

$$\left.\begin{matrix} r \\ r' \end{matrix}\right\} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (a_{2m+1}\eta^{2m+1} \pm a_{2m}\eta^{2m})}{\sum_{m=0}^{\infty} b_m \eta^m}, \qquad t = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{i(\psi_1+\psi_2)}}{\sum_{m=0}^{\infty} b_m \eta^m}.$$

où

$$(2m)!\, a_{2m} = (\rho_1 e^{i\theta_1} + \rho_2 e^{i\theta_2})[i(p-iq)]^{2m}, \qquad (2m+1)!\, a_{2m+1} = (\rho_1 e^{i\theta_1} - \rho_2 e^{i\theta_2})[i(p-iq)]^{2m+1},$$
$$(2m)!\, b_{2m} = (1 + \rho_1\rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)})[i(p-iq)]^{2m}, \qquad (2m+1)!\, b_{2m+1} = (1 - \rho_1\rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)})[i(p-iq)]^{2m+1},$$

relations valables pour une onde polarisée dans le plan d'incidence ou perpendiculairement à celui-ci et pour un angle d'incidence quelconque.

Dans le cas de l'incidence normale, on vérifie que, si l'on néglige toutes les puissances de η à partir de et y compris la troisième, on peut poser

$$a_0 = 2(n_0 - n_2), \qquad a_1 = 2i(n_0 n_2 - \bar{n}^2), \qquad a_2 = -(n_0 - n_2)\bar{n}^2,$$
$$b_0 = 2(n_0 + n_2), \qquad b_1 = 2i(n_0 n_2 + \bar{n}^2), \qquad b_2 = -(n_0 + n_2)\bar{n}^2, \qquad \tau_1\tau_2 e^{i(\psi_1+\psi_2)} = 4n_0,$$

d'où en nous limitant toujours aux termes du second degré en η,

$$\operatorname{tg}\delta_r = 2n_0\eta \frac{n_2^2 - n^2 + k^2 + 2n_2 nk\eta}{n_0^2 - n_2^2 - 4n_2 nk\eta + [n_0^2 n_2^2 - (n_0^2 - n_2^2)(n^2 - k^2) - (n^2 + k^2)^2]\eta^2},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{r'} = 2n_2\eta \frac{n_0^2 - n_2^2 + k^2 + 2n_0 nk\eta}{n_2^2 - n_0^2 - 4n_0 nk\eta + [n_0^2 n_2^2 + (n_0^2 - n_2^2)(n^2 - k^2) - (n^2 + k^2)^2]\eta^2},$$

$$\operatorname{tg}\delta_t = -2\eta \frac{n_0 n_2 + n^2 - k^2 + (n_0 + n_2)nk\eta}{2(n_0 + n_2) + 4nk\eta - (n_0 + n_2)(n^2 - k^2)\eta^2}.$$

Les techniques expérimentales actuelles permettent de mesurer (si n_2 est l'indice du support de la couche) $\delta_{r'}$ et $\varepsilon_r = \delta_r + 2n_0\eta$, $\varepsilon_t = \delta_t + n_0\eta$ à la place

de δ_r et δ_t respectivement. Si l'on pose $x = 2nk\eta$, $y = (n^2 - k^2)\eta$, on a

$$\operatorname{tg}\varepsilon_r = \operatorname{tg}(\delta_r + 2n_0\eta) = 2n_0 \frac{n_0^2\eta - y - n_2 x\eta}{n_0^2 - n_2^2 - 2n_2 x - n_0^2(2n_0^2 - n_2^2)\eta^2 - (3n_0^2 + n_2^2)y\eta - (x^2 - y^2)},$$

$$\operatorname{tg}\varepsilon_{r'} = \operatorname{tg}\delta_{r'} = 2n_2 \frac{n_2^2\eta - y - n_0 x\eta}{n_2^2 - n_0^2 - 2n_0 x - n_0^2 n_2^2\eta^2 + (n_0^2 - n_2^2)y\eta - (x^2 + y^2)};$$

$$\operatorname{tg}\varepsilon_t = \operatorname{tg}(\delta_t - n_0\eta) = \frac{2n_0^2\eta - 2y + (n_0 - n_2)x\eta}{2(n_0 + n_2) + 2x - n_0^2(n_0 - n_2)\eta^2 + (n_0 - n_2)y\eta}.$$

On constate que c'est la constante diélectrique $\bar{n}^2$ de la couche qui intervient seule dans nos relations et non son indice complexe $\bar{n}$. D'autre part, les équations $\operatorname{tg}\varepsilon_r = \text{const.}$, $\operatorname{tg}\varepsilon_{r'} = \text{const.}$, et $\operatorname{tg}\varepsilon_t = \text{const.}$ représentent respectivement deux cercles et une droite dans le plan des x, y, ce qui montre que l'on pourra tirer sans trop de peine x, y et η des mesures des déphasages.

Signalons enfin que, dans notre approximation, on a la relation

$$\frac{\rho \sin\varepsilon_r}{n_0} + \frac{\rho' \sin\varepsilon_{r'}}{n_2} = \frac{2\sqrt{T}\sin\varepsilon_t}{\sqrt{n_0 n_2}};$$

T étant le facteur de transmission de la couche mince. Dans le cas de l'incidence oblique, et pour une onde polarisée dans le plan d'incidence, toutes les relations relatives à l'incidence normale restent valables, à condition de remplacer partout les n_i par $n_i \cos\varphi_i$ et de tenir compte de ce que $y = (n^2 - k^2 - n_0^2 \sin^2\varphi_0)\eta$.

SPECTROSCOPIE. — *Une modification de l'étincelle de Millikan pour l'ultraviolet lointain.* Note de Mlle **Nicole Astoin**, présentée par M. Eugène Darmois.

La production d'une étincelle entre électrodes métalliques, dans un vide poussé (pression inférieure à 10^{-4} mm Hg), utilisée pour la première fois par Millikan et Sawyer [1] comme source de lumière pour l'ultraviolet lointain, nécessite des champs d'amorçage très intenses, donc, pour des potentiels usuels, un espacement très faible des électrodes, d'où collages fréquents de ces dernières et nécessité de régler continuellement leur espacement du fait de l'usure.

On sait depuis longtemps que l'on peut produire, dans une atmosphère gazeuse, des étincelles très longues avec des potentiels modérés, si l'étincelle se produit à la surface d'un solide (étincelles glissantes). Ces étincelles se propagent probablement par ionisation de l'atmosphère gazeuse dans une région de champ local très élevé, cette région se déplaçant très rapidement d'une électrode à l'autre. Nous avons été amenée à expérimenter

(1) *Phys. Rev.*, **12**, 1918, p. 167.

une étincelle de ce type dans le vide ([2]) : les électrodes sont constituées par deux bagues métalliques serrées sur une résistance de carbone aggloméré du commerce de 50 mm de long et 9 mm de diamètre (15 000 Ω environ). Les essais ont été faits dans la chambre à étincelles métallique normale, fixée au spectrographe à réseau tangent déjà décrit ([3]), l'étincelle se formant à 20 mm de la fente. La chambre à étincelles est pompée séparément et munie d'un piège à air liquide : la pression y est toujours inférieure à 10^{-4} mm Hg. Le circuit d'alimentation est constitué par un transformateur de 60 000 V, un kénotron et un condensateur (0,03 à 0,125 μF). Un éclateur tournant dans l'air est mis en série avec l'étincelle dans le vide.

Comme sous pression, cette décharge est caractérisée par un intervalle disruptif long et des tensions d'amorçage peu élevées : pour un écartement d'électrodes de 3 mm, l'étincelle se produit encore pour des potentiels de 5 000 V, ce qui implique un champ électrique disruptif 10 à 20 fois plus faible que celui nécessaire à l'étincelle de Millikan. De plus, cette valeur minimum semble indépendante de la nature des électrodes. La décharge a un aspect tout à fait différent de celui des étincelles glissantes dans un gaz : on observe seulement une étincelle brillante et de petites dimensions à la pointe de chaque électrode; mais nous avons vérifié, en plaçant devant les électrodes un écran ne laissant libre que le milieu de leur intervalle, que cette zone médiane émet une fraction importante du rayonnement ultraviolet, bien que l'on n'y observe pratiquement pas de lumière visible. Par ailleurs, il se produit sur le carbone et au voisinage des électrodes une faible décharge.

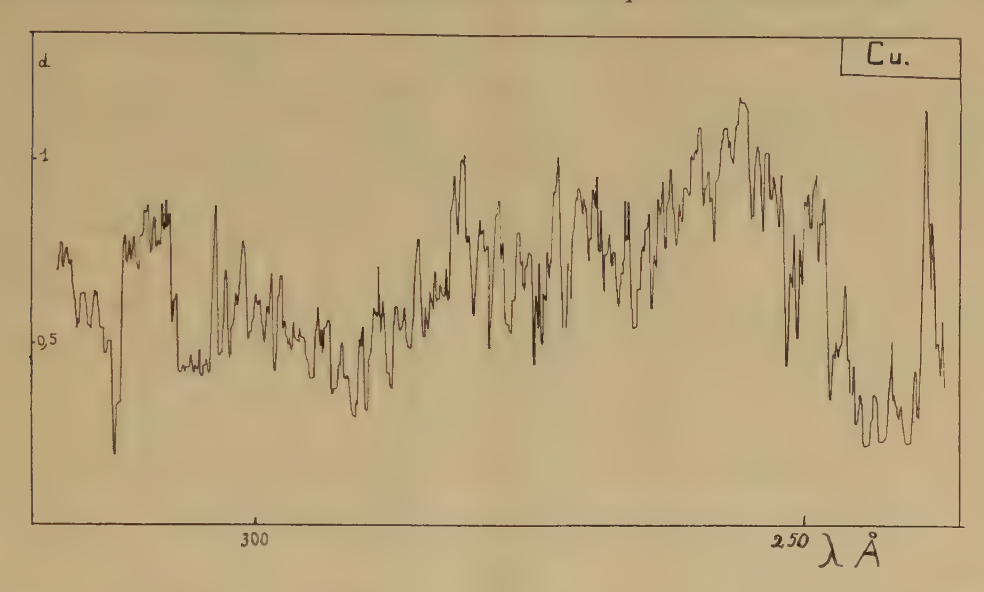
Nous pensons que, en général, le mécanisme de l'étincelle que nous venons de décrire fait intervenir des gaz adsorbés, hypothèse qui semble confirmée par le fait, d'une part que la qualité du carbone utilisé a un rôle important et, d'autre part, que le spectre ultraviolet obtenu comporte, en plus des raies du métal des électrodes, les raies de l'oxygène. On observe au cours du fonctionnement une usure assez importante du carbone support et de la cathode, usure peu gênante en raison de l'écartement des électrodes.

Nous avons utilisé des électrodes de Be, Cu, Fe, Al; les spectres s'étendent de 1100 à 80 Å. Les raies de l'oxygène sont toujours présentes, mais ces raies exceptées, les spectres obtenus sont semblables à ceux fournis par ces mêmes métaux dans l'étincelle de Millikan, avec des potentiels beaucoup plus élevés. En utilisant des électrodes de nature différente, nous avons mis en évidence le rôle prépondérant de la cathode : par exemple, un spectre obtenu avec cathode de Cu et anode de Fe est semblable à celui obtenu avec deux électrodes de Cu et réciproquement.

([2]) B. Vodar et N. Astoin, *Nature*, **166**, 1950, p. 1029.
([3]) N. Astoin, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 108.

L'intensité du spectre n'est pas sensiblement affectée par une variation du potentiel, mais elle augmente avec la capacité du condensateur.

Signalons que des études ont été faites récemment (4) sur le comportement électrique des décharges sur isolants. Elles montrent, en particulier, le rôle prédominant de la cathode et des gaz occlus dans l'isolant, le fait que le potentiel d'éclatement ne varie pas avec la nature de l'électrode et aussi la production de rayons X, sur l'anode (rayons X durs) et sur l'isolant (rayons X mous). La limite de notre spectrographe étant 80 Å, nous ne savons pas quelle est l'émission de notre décharge dans le domaine des rayons X.



L'étincelle sur carbone est d'un emploi particulièrement commode, car non seulement elle ne nécessite aucune surveillance, mais aussi elle est plus stable, ce qui permet d'envisager son usage en spectrophotométrie dans l'ultraviolet extrême.

Nous donnons ci-dessus un enregistrement microphotométrique d'une portion de spectre obtenu.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les spectres infrarouges des peptides en solution dans l'eau lourde.* Note (*) de MM. **Henri Lenormant** et **Jacques Chouteau**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Dans une Note précédente (1) nous avons signalé que les spectres des

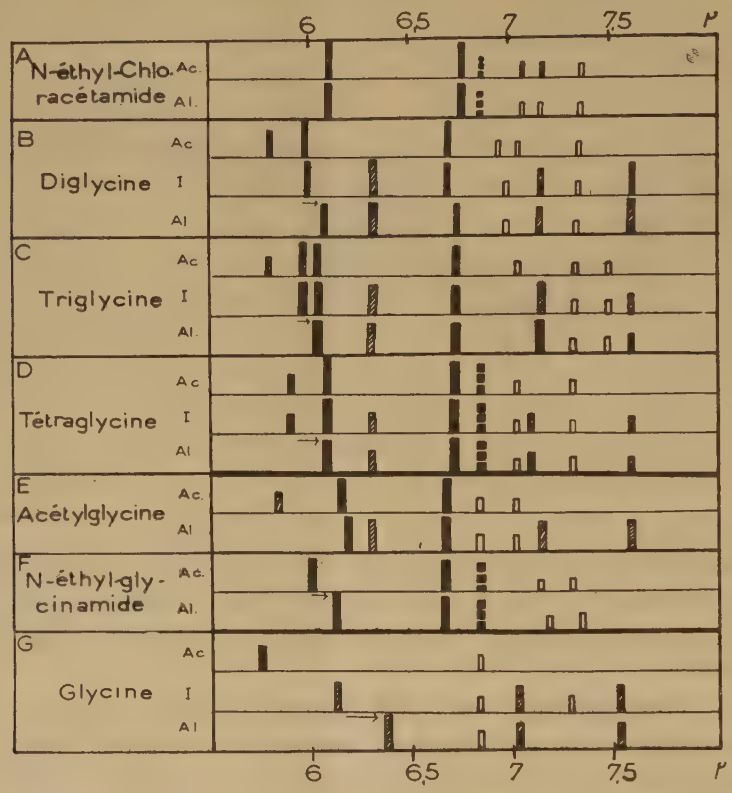
(4) P. H. Gleichauf, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1951, p. 535-541 et 766-771.

(*) Séance du 12 mai 1952.

(1) H. Lenormant, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1559.

aminoacides en solution dans l'eau lourde (²) sont plus simples que ceux obtenus à l'état sec. Une simplification analogue se produit avec les di-, tri- et tétrapeptides et l'on peut identifier plus aisément les bandes caractéristiques des divers groupements présents dans la molécule.

Le tableau ci-joint résume les principaux résultats obtenus. Il met en évidence les caractères particuliers de certaines liaisons peptidiques :



Dans le cas d'un amide simple (courbe A) ou d'un peptide sans fonction polaire autre que la liaison peptidique, les deux bandes propres à ce groupement (traits pleins) ne subissent aucun déplacement lorsque varie le pH de la solution.

Avec le diglycine (courbe B) il n'en est pas de même. En milieu alcalin les

---

(²) L'eau lourde est utilisée comme solvant, non pas en raison de propriétés particulières, mais parce que, contrairement à l'eau ordinaire, elle est bien transparente entre 4μ et 8μ.

deux bandes en question sont en position normale (6,10-6,73 μ), mais vers le point isoélectrique et en milieu acide, la bande voisine de 6 μ est déplacée vers les courtes longueurs d'onde (5,95 μ).

Une anomalie semblable se retrouve dans les tri- et tétraglycines. En solution acide la bande 6 μ est dédoublée; la bande supplémentaire 5,95 μ disparaît en milieu alcalin. Tout se passe comme si l'une des liaisons peptidiques de ces corps était semblable à celle de la diglycine, les autres étant normales.

Il est raisonnable d'attribuer l'anomalie constatée à l'action des groupements polaires terminaux, et si l'on examine les spectres de l'acétylglycine $CH_3—CONH—CH_2—COOH$ (courbe C) et du N-éthylglycinamide $NH_2—CH_2—CONH—C_2H_5$ (courbe F), il apparaît que seule la présence du groupement amine, ou plus exactement amine ionisée $R—NH_3^+$, est perturbatrice.

Ce déplacement de fréquence d'une des bandes de la liaison peptidique sous l'action d'une fonction amine ionisée est analogue au déplacement de la vibration antisymétrique du COO^- des aminoacides au point isoélectrique [1].

Deux autres particularités méritent d'être signalées :

La première se rapporte à la position de la vibration antisymétrique de valence du carboxyle ionisé des peptides en solution. Cette bande, qui ne se modifie pas en passant du point isoélectrique à l'alcalinité, se situe vers 6,26 μ. Cette longueur d'onde un peu plus courte que la normale (6,40 μ) est probablement liée à la dipolarité de la liaison peptidique, qui fait apparaître une charge partielle positive sur l'azote situé en α par rapport à la fonction acide intéressée

```
    O−
    ||     H2
   /C\    /C\    /O⁻]−
      \N/     \C/     |
       |       :      |
       H+      O     _|
```

La seconde anomalie est l'existence dans certains peptides (N-éthylglycinamide, tétraglycine, N-éthylchloracétamide) d'une assez forte bande vers 6,86 μ, très voisine de l'une des bandes de la liaison peptidique. Dans le N-éthylglycinamide, au moins, l'intensité extrême de cette bande permet de penser qu'elle est due à la liaison peptidique et qu'elle témoigne de la présence de deux formes moléculaires dans la solution, distinctes probablement par de simples dispositions stériques.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude expérimentale du spectre d'énergie de l'électron de désintégration du méson* μ. Note (*) de M. **André Lagarrigue**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Discussion de 225 mesures d'énergie d'électrons de désintégration du méson μ à la chambre de Wilson dans un champ magnétique. Comparaison avec la formule générale prévue théoriquement pour représenter le spectre d'énergie de l'électron dans l'hypothèse de la désintégration en un électron et deux neutrinos.

Dans une précédente Note [1] nous avons indiqué les résultats auxquels ont conduit la mesure de l'énergie de 150 électrons de désintégration du méson μ.

Dans l'hypothèse de la désintégration en un électron et deux neutrinos, L. Michel [2] a prévu la formule suivante pour représenter le spectre d'énergie de l'électron

$$(1) \qquad P(E)\,dE = \frac{4}{W^4}\left[E^3\left(\frac{B}{3}\rho - 3\right) + E^2 W(3 - 2\rho)\right] \qquad (0 \leq \rho \leq 1),$$

W est l'énergie limite du spectre, c'est-à-dire la moitié de l'énergie de masse du méson μ, soit 55 ± 1 MeV d'après les mesures directes de la masse du méson μ. ρ est un paramètre linéaire dépendant du type d'interaction entre les quatre particules μ, e, ν, ν.

En ajoutant à nos 150 mesures, les 75 cas analogues publiés précédemment par Leigthton et al. [3], nous avons déterminé statistiquement le paramètre ρ le mieux adapté à nos résultats expérimentaux. Nous trouvons

$$\rho = 0,19 \pm 0,13.$$

Plusieurs arguments indépendants permettent de conclure que les 225 mesures d'énergie sont bien représentées par la formule (1) avec $\rho = 0,19 \pm 0,13$ et $W = 55 \pm 1$ MeV.

1° Une méthode statistique décrite précédemment [4] a permis de calculer la valeur W de la formule (1), la mieux adaptée à partir de la série de mesures d'énergie. Nous trouvons pour nos 150 cas

$$W = 55,3 \left\{ \begin{matrix} +3 \\ -2 \end{matrix} \right\} \text{MeV}.$$

(*) Séance du 5 mai 1952.

(1) A. Lagarrigue et C. Peyrou, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 478,

(2) *Nature*, **163**, 1949, p. 959 et *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 1950, p. 514.

(3) Leighton, Anderson et Sériff, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1432.

(4) A. Lagarrigue et C. Peyrou, *J. Phy. Rad.*, **12**, 1951, p. 848.

Cette valeur est en accord à la fois avec la plus grande valeur d'énergie mesurée ($56,7 \pm 3$ MeV) et avec la valeur de W déduite des mesures de masse du méson μ (55 ± 1 MeV).

2° Aux erreurs près, il y a égalité entre le moment du premier ordre de la loi de probabilité (1), soit $34,4 \pm 0,9$ MeV et la valeur moyenne des énergies mesurées, soit $34,0 \pm 0,8$ MeV.

3° Il y a accord entre le spectre théorique le mieux adapté (défini par $\rho = 0,19$) et les nombres d'électrons ayant des énergies dans des bandes de 10 MeV, comme le montre la figure 1 *a*.

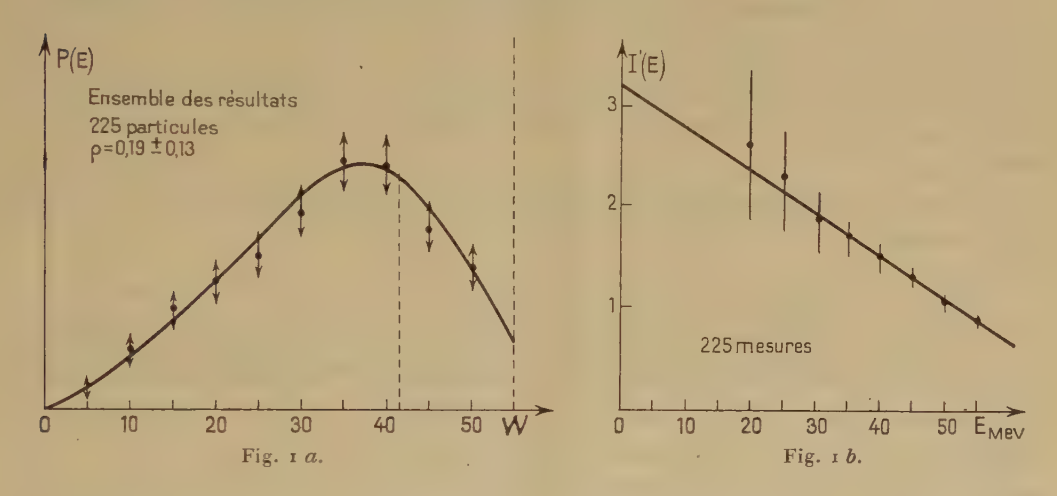


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

D'autre part le spectre théorique intégral étant de la forme $E^3 (AE + B)$, la division des ordonnées par E^3, cube de l'abscisse, transforme le spectre théorique intégral en une droite, d'une façon analogue à ce qui a été fait pour la radioactivité (diagramme de Kurie). La figure 1 *b* représente la droite transformée et les points expérimentaux tous les 5 MeV qui semblent bien s'aligner sur cette droite.

On peut donc conclure que dans la limite des erreurs expérimentales, le spectre d'énergie de l'électron de désintégration du méson μ est bien un de ceux proposés par L. Michel dans l'hypothèse de la désintégration du méson μ en un électron et deux neutrinos.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Remarque sur le compteur à cristal de soufre.* Note de MM. **Mitsuo Sakai** et **François Lurçat**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons repris l'étude du compteur à cristal de soufre élaborée par Michel Georgesco † [1].

---

[1] M. Georgesco †, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 383.

Nous avons pu montrer que les impulsions observées dues à l'action des rayons α, ne provenaient pas d'un effet sur le cristal, mais de l'effet d'ionisation de l'air compris entre les électrodes serrant le cristal.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la capture des mésons μ par le calcium.* Note (*) de M. **Jean Heidmann**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Le nombre moyen de neutrons émis par un noyau de calcium ayant capturé un méson μ a été mesuré par Conforto et Sard [1] et trouvé être très petit : $n = 0,3 \pm 0,3$ par μ capturé.

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans l'évaporation subséquente à l'excitation du noyau captant, l'émission compétitive de protons est importante [2], [3].

L'élément calcium comprenant 97 % de ^{40}Ca, on peut se limiter à l'étude de la réaction

$$\mu^- + {}^{40}_{20}\text{Ca} \to {}^{40}_{19}\text{K}^* + \nu.$$

La réaction $\mu^- + {}^{40}_{20}\text{Ca} \to {}^{40}_{20}\text{Ca}^* + e^-$ résultant de la réaction élémentaire μ^- + nucléon → nucléon + e^- suggérée par Peyrou [4] conduirait à une émission pratiquement nulle de neutrons [3] et pourrait donc être invoquée pour expliquer le résultat de Conforto et Sard. Mais Lagarrigue a montré [5] que dans le cas où le noyau capturant est Cu ou Sn, cette réaction n'a lieu que dans (4 ± 5) % des cas; il est raisonnable de supposer que ce résultat s'étend au calcium et de négliger alors cette réaction.

Si l'on désigne par I(E) la probabilité pour que le μ capturé donne une excitation E au noyau et par N(E) le nombre de neutrons évaporés par le noyau ${}^{40}_{19}$K excité à l'énergie E, le nombre moyen n de neutrons émis par μ capturé sera, dans l'hypothèse, très plausible, où le neutron résultant de la capture du μ communique son énergie cinétique au noyau :

$$n = \int_0^{\infty} \text{I(E)N(E)}\, d\text{E}.$$

I(E) a été calculé par Tiomno et Wheeler [6] en utilisant trois modèles

(*) Séance du 12 mai 1952.

(1) *Phys. Rev.* (sous presse).

(2) S. Hayakawa, Communication privée.

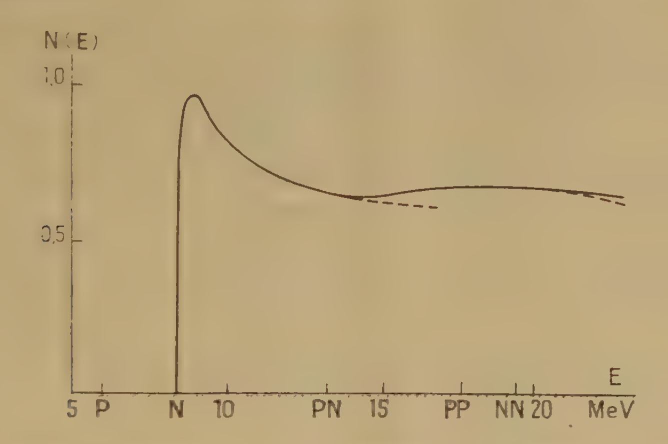
(3) J. Heidmann et H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 274.

(4) Communication privée.

(5) Communication privée.

(6) *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 153.

nucléaires différents : modèle de Fermi considéré dans deux cas : celui où la ongueur d'onde du neutrino émis est petite par rapport au noyau (approximation géométrique) et celui où elle est grande (approximation dipôle), modèle de Hartree.



Ici nous calculons N(E) par le modèle du noyau composé. Prenant les notations de ([3]), nous avons pour les énergies de liaison en mégaélectrons-volts des premiers et seconds nucléons dans le noyau ${}^{40}_{19}K$, les valeurs :

	Z.	A.	L_{p}.	L_{n}.	L_{pp}.	L_{pn}.	L_{np}.	L_{nn}.
K.......	19	40	5,9[h]	8,4[h] / 7,8[a]	11,7[h]	7,4[1]	4,8[d]	11,0[d]

Utilisant les formules (1) et (13) de ([3]), on obtient pour N(E) la courbe en trait continu de la figure; pour E à gauche du repère N, l'émission de neutrons est impossible; à partir de N elle devient possible, prédomine puis décroît en faveur de l'émission de protons; à partir de PN l'émission d'un proton puis d'un neutron apparaît et fait remonter la courbe par rapport à celle, en pointillés, que l'on obtiendrait si l'on ne considérait que l'émission du premier nucléon; de même en NN l'émission de deux neutrons commence et provoque une remontée de la courbe.

Nous pouvons maintenant calculer n. Prenant pour I(E) le résultat obtenu par le modèle « géométrique » ([6]), on obtient $n_{\text{géo}} = 0.6$. Par le modèle « dipôle », suivant la valeur de la coupure qui, pour Ca, peut être situé entre 2 et 10 MeV, on obtient : $n_{\text{dip}} = 0.1$ à 0.4. Enfin le modèle de Hartree conduirait à I(E) nul pour $E < 8.2$ MeV, liaison d'un proton 2S de ^{40}Ca, d'où : $n_{\text{Har}} \backsim 0.7$. Un quatrième modèle est à l'étude : le modèle particule α ([7]).

La valeur théorique du nombre moyen de neutrons évaporés par μ capturé se situe donc dans l'intervalle $0.1 - 0.7$, et rend ainsi compte de la petitesse de la valeur expérimentale.

([7]) F. COLE, Communication privée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Migration de* ^{35}S *dans* ClNa *soumis à un champ électrique.* Note (*) de M. **Marius Chemla**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le ^{35}S produit par des neutrons rapides dans ClNa migre vers l'anode quand le cristal est soumis à une différence de potentiel. Le rapport du coefficient de diffusion à la mobilité de l'ion a été mesuré à des températures comprises entre 650 et 775° C. La formule d'Einstein ne paraît pas s'appliquer.

Après avoir mesuré les coefficients de diffusion ([1]) de ^{35}S et de ^{32}P produits lors de l'irradiation de ClNa par des neutrons rapides, nous avons entrepris d'étudier leur migration par un champ électrique. La répartition des atomes radioactifs est déterminée en découpant le cristal au moyen d'un microtome et en mesurant l'activité des tranches obtenues; elle conduit directement à la mesure du rapport V/D de la mobilité au coefficient de diffusion. L'application de la formule d'Einstein devait fournir la charge de ces ions.

Les lames monocristallines de ClNa de $1,2 \times 1,2 \times 0,25$ cm, irradiées aux neutrons rapides et munies alors d'électrodes de platine, sont serrées entre deux disques de charbon placés dans un tube de fer; l'ensemble est introduit dans un four électrique porté à des températures variant de 650 à 775°, et l'on applique sur les faces du cristal des tensions continues allant de 3 à 7 V pendant des temps variables (2 h à 775° C à 16 h à 653° C). Le champ électrique réel à l'intérieur du cristal a été déterminé par des mesures de sonde : celles-ci ont montré que le potentiel appliqué devait être diminué de 2 V : force contre-électromotrice de la pile Cl/ClNa/Na.

Après refroidissement la répartition des atomes radioactifs est déterminée par la méthode habituelle ([2]). Les courbes obtenues ont l'allure de celle de la figure 1, qui représente une migration de ^{35}S à 654° C, sous 6 V, pendant 16 heures. La distribution est dissymétrique, le maximum étant décalé vers l'anode. Au voisinage des surfaces on observe des perturbations qui s'expliquent par la repénétration des atomes radioactifs; en particulier dans le cas du ^{32}P ce phénomène est très accentué.

Si v est la vitesse acquise par les particules sous l'action du champ électrique E, ($v = EV$), l'équation différentielle du mouvement se déduit en ajoutant à la deuxième loi de Fick un terme supplémentaire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{1}$$

où c est la concentration des atomes radioactifs à l'instant t à la distance x de

(*) Séance du 5 mai 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2424.

([2]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1553.

la face anodique. Les conditions initiales sont $c=c_0$ pour $0<x<d$ (d étant l'épaisseur du cristal) et à cause du phénomène de diffusion en surface ([2]) les conditions aux limites sont $c=c_0$ pour $x=0$ et $x=d$ quel que soit t. L'intégrale correspondante a été trouvée égale à

$$(2)\qquad c(x,\,t)=c_0 e^{-\frac{v}{2D}x-\frac{v^2}{4D}t}\sum_n a_n e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{d^2}}\sin\frac{n\pi x}{d},$$

les a_n étant choisis de façon à vérifier les conditions initiales.

Pour des temps suffisamment longs, la série se réduit à son premier terme et l'équation (2) devient

$$(3)\qquad \frac{c}{c_0}=K(t)\,e^{-\frac{v}{2D}x}\sin\frac{\pi x}{d}.$$

Donc l'expression

$$(4)\qquad \operatorname{Log}\frac{c}{c_0\sin\frac{\pi x}{d}},$$

portée en fonction de x doit représenter une droite de pente $-v/2D$. Pour des temps plus courts, il faut introduire les termes correctifs supérieurs par une méthode d'itération, car les facteurs a_n dépendent de v/D.

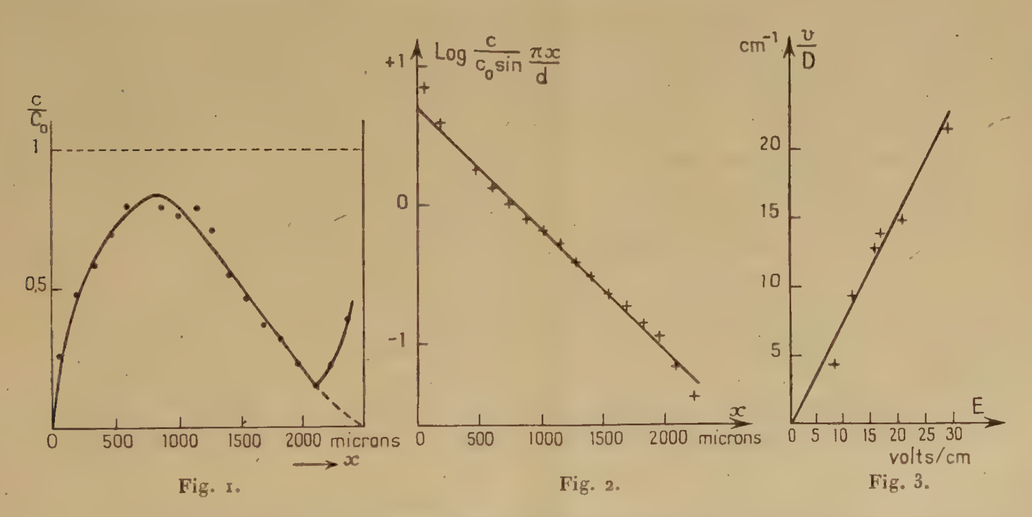


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Distribution du ^{35}S après migration, 16 heures à 653°C sous 6 V.

Fig. 2. — Variation de $\operatorname{Log}[c/c_0 \sin(\pi x/d)]$ en fonction de x.

Fig. 3. — Variation de v/D en fonction du champ électrique.

La figure 2 montre, pour l'expérience décrite, la droite obtenue en portant l'expression (4) en fonction de x; elle conduit à la valeur $v/D=18{,}1\,\text{cm}^{-1}$, qui ramenée à l'unité de champ électrique donne $V/D=1{,}12\ \text{V}^{-1}$ ou 336 u.é.s. De telles mesures ont été effectuées aux températures 653, 730 et 775°C; elles

ont conduit à des valeurs analogues à 730° $V/D = 300$ u.é.s. La proportionnalité de v/D avec le champ électrique a été vérifiée (*fig.* 3).

En résumé nous avons trouvé pour V/D une valeur voisine de 300 u.é.s. variant peu avec la température; mais elle n'est pas comparable à celle que donne l'expression e/kT, soit $3{,}5.10^3$ u.é.s.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination du covolume superficiel de quelques molécules en phase adsorbée sur le gel de silice.* Note de M. **Louis Robert**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans des Notes précédentes ([1]) j'ai montré que les composés organiques possédaient des adsorbabilités très différentes. En particulier, sur le gel de silice, l'heptane possède une très faible adsorbabilité vis-à-vis des composés comme le benzène et surtout vis-à-vis des composés polaires. En faisant passer à travers une colonne de chromatographie remplie de gel de silice un mélange d'heptane et d'un composé organique très adsorbable, on recueille au bas de la colonne en premier lieu de l'heptane pur. Puis quand le gel de silice a sa surface saturée du composé organique adsorbé, il devient inactif vis-à-vis du mélange, et c'est le mélange initial qui coule à travers la colonne sans subir de fractionnement. Connaissant les proportions du mélange heptane-composé organique, on peut déduire de la quantité d'heptane pur recueillie, la quantité de composé organique adsorbée. En opérant avec une quantité déterminée de gel de silice, de surface spécifique connue, on en déduit facilement le nombre de molécules adsorbées par mètre carré de surface de gel de silice et le covolume superficiel σ des molécules en phase adsorbée.

Composé.	$Å^2$.
Alcool éthylique	18
Acétone	22,5
Nitrobenzène	26
Aniline	27
Pyridine	35,9
Acide acétique	9,1
Benzène	50

Le tableau ci-dessus indique quelques résultats. Le gel utilisé est un gel de Saint-Gobain macroporeux de surface spécifique $400\,m^2/g$. Pour la détermination du covolume superficiel de l'aniline et de la pyridine, j'ai dû me servir de cyclohexane à la place d'heptane pour des raisons de solubilité. Les résultats sont cependant comparables, le cyclohexane possédant comme l'heptane une faible adsorbabilité.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 742 et 1103.

Ces quelques résultats appellent les remarques suivantes :

L'alcool éthylique s'adsorbe perpendiculairement à la surface, vraisemblablement par l'intermédiaire du groupement OH avec formation d'une liaison hydrogène avec les groupements OH de surface du gel de silice. La valeur de 18 Å^2 est voisine de celle trouvée pour le covolume superficiel des alcools lourds à l'interface liquide-vapeur et pour les alcools en phase solide.

L'acétone doit s'adsorber par l'intermédiaire du groupement C=O. Le covolume superficiel trouvé, 22,5 Å^2, est voisin de celui déterminé pour les cétones lourdes à l'interface liquide-vapeur.

Les valeurs trouvées pour le benzène (55 Å^2), l'aniline (27 Å^2) et le nitrobenzène (26 Å^2), montrent que la molécule de benzène s'adsorbe à plat sur la surface, alors que l'aniline et le nitrobenzène s'adsorbent avec le plan du noyau benzène perpendiculaire à la surface et par l'intermédiaire du groupement polaire. En effet, à partir des données géométriques de l'encombrement du noyau de benzène, on trouve que la section transversale du noyau est égale à $3,6 \times 7,48 = 27$ Å^2.

La pyridine fournit un covolume de 35 Å^2 qui ne représente pas un assemblage compact.

Pour l'acide acétique on trouve une valeur anormalement basse : 9,1 Å^2. Ceci montre que l'acide acétique s'adsorbe en formant une double couche. Dans ces conditions, les molécules de chaque couche occupent une surface de 18,2 Å^2 qui correspond bien au covolume superficiel des acides lourds déterminés à l'interface liquide-vapeur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement des dispersions dans le champ magnétique.* Note de Mlle **Olga Tanaevsky**, transmise par M. Paul Pascal.

Faisant suite aux études des colloïdes du S [1], du As_2S_3 et de l'amidon [2] nous avons observé avec la diminution de la taille des particules le même phénomène de l'augmentation en valeur absolue de la susceptibilité spécifique de HgO et de SnO_2 à l'état de dispersion aqueuse, tandis que les dispersions d'Ag, de Hg, de Ag_2S, de ZnS et de CdS ne présentent aucune variation de leurs susceptibilités spécifiques.

Les dispersions étudiées ont été classées en lots de diamètres décroissants des micelles par ultrafiltration sur des membranes de porosité définie par la méthode de Grabar [3] et les susceptibilités magnétiques en ont été mesurées selon la technique habituelle [4]. Les mesures magnétiques sont faites sur les

(1) O. Tanaevsky, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 541.

(2) O. Tanaevsky, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1301.

(3) Membranes ultrafiltrantes préparées au laboratoire de M. Grabar de l'Institut Pasteur.

(4) A. Pacault, *Ann. de Chimie*, 12, 1946, p. 537.

précipités déposés sur les membranes et repeptisés par de l'eau, la solution ultrafiltrée est passée sur la membrane suivante, nous avons ainsi des sols de diamètre sensiblement le même. L'absence de fer a été vérifiée chaque fois avec une solution à 0,2 % αα-dipyridyl dans ClH 0,2 N.

L'oxyde stannique fut dispersé selon la méthode de Zsigmondy ([5]) : action d'une faible quantité d'ammoniaque sur une solution de chlorure stannique, lavage du précipité et sa repeptisation dans de l'eau. Voici nos observations sur les solutions colloïdales de SnO_2 :

Diamètres des pores (mμ).	k_{SnO_2} colloïdal.	% de SnO_2 dans les solutions.
3660 (± 20)..........	$-0,257.10^{-6}$	15,6
2010 (± 31)..........	$-0,265$	10,4
997 (± 15)..........	$-0,275$	3,8
744 (± 5)..........	$-0,274$	4,1
497 (± 6)..........	$-0,279$	3,5

Susceptibilité spécifique de SnO_2 solide ([6]) : $-0,272.10^{-6}$.

L'oxyde mercurique dispersé a été préparé selon la méthode de Schoch ([7]) : addition d'alcali à une solution froide de chlorure mercurique. Voici ce que nous avons observé sur les solutions :

Diamètres des pores (mμ).	k_{HgO} dispersé.	% de HgO dans les solutions.
3660 (± 20)..........	$-0,222.10^{-6}$	8,3
2010 (± 3)..........	$-0,227$	6,2
997 (± 5)..........	$-0,235$	7,1
664 (± 3)..........	$-0,238$	5,6
497 (± 6)..........	$-0,246$	4,2
429 (± 8)..........	$-0,245$	5,1

Susceptibilité spécifique de HgO solide : $-0,236.10^{-6}$.

La susceptibilité spécifique de ces colloides augmente donc avec la diminution de la taille des particules. Pour les substances dispersées suivantes, la susceptibilité ne change pas ou varie très peu quand le diamètre des particules diminue.

L'argent dispersé a été préparé par la deuxième méthode de Carey Lea ([8]) : réduction d'une solution de nitrate d'argent par une solution sodique de dextrine, le sol est lavé et repeptisé par de l'eau.

Le mercure dispersé a été préparé par la méthode de Lobry de Bruyn ([9]) : réduction d'une solution d'oxyde mercurique par une solution sodique de dextrine.

([5]) *Ann.*, 301, 1898, p. 362.

([6]) P. Pascal, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1063,

([7]) *Ann. Chem. J.*, 29, 1903, p. 321.

([8]) *J. Sci.*, 3, n° 37, 1889, p. 476.

([9]) *Rec. Trav. Chim.*, 19, 1900, p. 240.

Le sulfure de zinc β a été préparé par la méthode d'Alexander (10) : addition d'ammoniaque en présence de dextrine à une solution de sulfate de zinc puis passage d'un courant de H_2S, lavage et peptisation du sol.

Le sulfure de cadmium β a été préparé par la méthode de Zachariasen (11) : passage d'un courant de H_2S dans une solution saturée de sulfate de cadmium.

Le sulfure d'argent a été préparé selon la méthode de Deville et Troost (12), action d'une solution saturée de H_2S sur Ag dispersé.

Voici nos observations sur les colloïdes précédents :

Corps dispersé.	— k spécifique de la substance dispersée.	Micelles déposées sur les membranes de		— k spécifique du solide.
Ag...........	$0,160.10^{-6}$	3 660 mμ à	3 mμ	$0,20.10^{-6}$
SAg_2.........	0,332	3 660	500	0,342
Hg...........	0,150	3 660	1 000	0,19
SZnβ........	0,330	2 000	500	0,331
SCdβ........	0,385	1 000	185	0,395

Nous voyons d'après ces résultats que la susceptibilité est liée aux dimensions des particules. L'anisotropie structurale des particules intervient donc dans leur comportement magnétique; en effet les micelles qui ont toute chance d'être isotropes puisque les substances correspondantes cristallisent dans le système cubique ne présentent aucune variation de leur susceptibilité quand diminue leur diamètre, tandis que les autres voient leurs susceptibilités augmenter. Ce fait est en accord avec les conclusions théoriques de A. Pacault.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une représentation rectiligne des isothermes de demixion des mélanges de solutions aquo-alcalines et certains solvants organiques.* Note (*) de Mlle **Marie-Jeanne Duhamel** et M. **Pierre-Alfred Laurent**, présentée par M. Louis Hackspill.

Dans les cas considérés, il est possible, par un changement de fonction convenable, de représenter avec une très bonne approximation les isothermes de demixion par une droite. Les coefficients angulaires sont indépendants du solvant.

A une température donnée, le mélange d'une solution aqueuse alcaline ou

---

(10) *U. S. Patent*, I, 259, 1918, p. 708.

(11) *Z. Krist.*, 62, 1925, p. 260.

(12) *Comptes rendus*, 52, 1861, p. 920.

(*) Séance du 31 mars 1952.

alcalino-terreuse avec un liquide organique peut donner lieu à trois phénomènes :

1° un phénomène physique immédiat : mélange ou demixion sans précipitation de phase solide;

2° une réaction chimique parfois assez rapide mais demandant un temps minimum et donnant souvent lieu à une précipitation (c'est le cas pour la baryte avec divers solvants organiques);

3° des réactions lentes.

Dans le présent travail, seul le phénomène physique a été étudié et dans la majorité des cas on peut négliger l'interférence de la réaction indiquée au 2° et *a fortiori* au 3°.

A 25° des solutions d'alcalis ($LiOH$, $NaOH$, KOH) de concentration variant de la saturation à zéro sont additionnées d'un liquide organique entièrement miscible à l'eau et dans lequel l'alcali est pratiquement insoluble (dioxane, acétone, pyridine). On note la quantité de solvant organique qui produit une demixion. L'isotherme de demixion ainsi obtenu peut être représenté de différentes façons.

La courbe 1 qui représente la variation $y = f(x)$ est d'allure hyperbolique. Un ajustement en ce sens est possible à l'intérieur des limites de précision des résultats expérimentaux. Pour cela nous avons pris comme points de repère :

1° le point représentant la solubilité de l'alcali dans l'eau pure;

2° le point représentant la solubilité de l'alcali dans le solvant organique pur (zéro pour tous les cas considérés).

Un changement de fonction

$$z = \frac{x}{y_0 - y}, \tag{1}$$

où x et y sont les mêmes que ci-dessus (*fig.* 1) et où y_0 représente la solubilité de l'alcali (en molécules-grammes dans 100 g de solution) dans l'eau pure permet de ramener l'hyperbole de la figure 1 à une droite

$$z = ax + b \qquad (\textit{fig. } 2) \tag{2}$$

ne passant pas par l'origine sur laquelle les points expérimentaux se placent remarquablement à l'intérieur de l'intervalle des limites d'erreur.

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour les coefficients angulaires a pour les différents systèmes étudiés :

	LiOH.	NaOH.	KOH.
Acétone	1,903	0,747	1,025
Dioxane	1,927	0,749	1,024
Pyridine	1,926	0,752	1,029
Moyenne de a	$1,926_5$	$0,749_3$	$1,024_7$

L'erreur sur a est de l'ordre de 5.10^{-3}.

On constate que les coefficients angulaires sont les mêmes pour un alcali donné et indépendant du solvant. Pour LiOH acétone les résultats sont mal définis par suite de la formation rapide d'un composé d'addition cristallisé contenant 55,4 % de LiOH et 44,6 % d'eau et acétone.

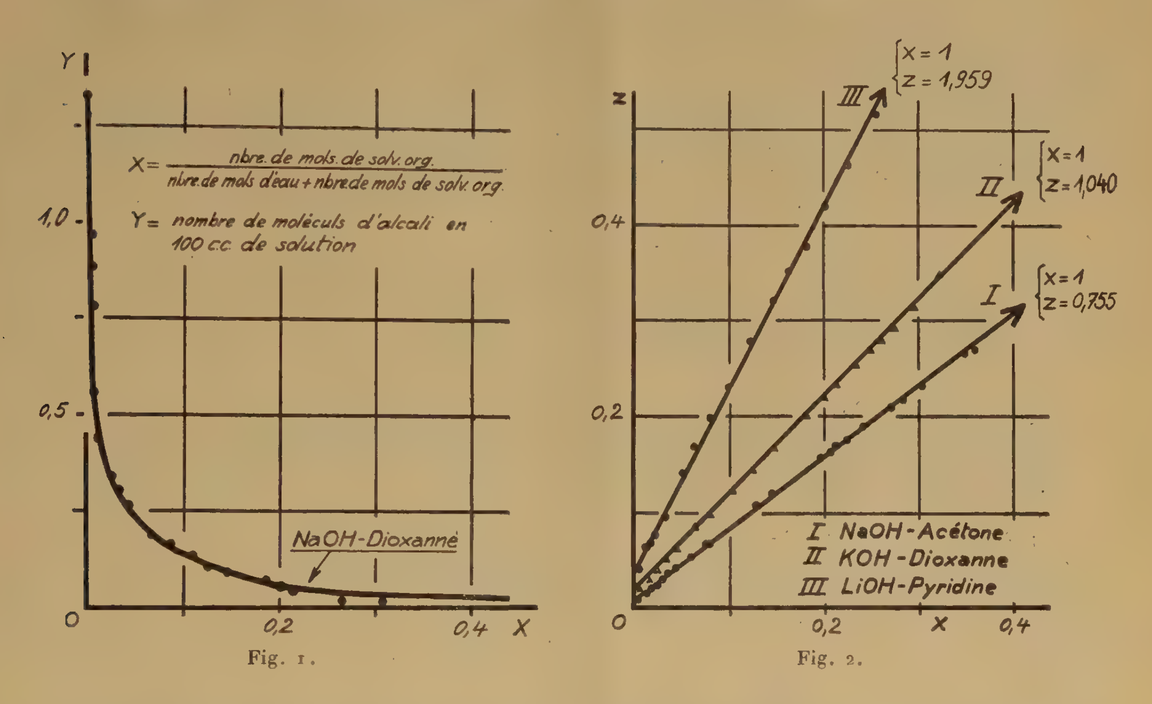


Fig. 1. Fig. 2.

Soient M_A, M_S et M_E le nombre de molécules respectives d'alcali (LiOH, NaOH, KOH), de solvant (acétone, dioxane, pyridine) et d'eau contenues dans 100 g de solution, soit d'autre part M_{0A} le nombre de molécules d'alcali soluble dans 100 g de solution aqueuse saturée. Avec ces notations la relation (1) ou (2) $x/(y_0 - y) = ax + b$ devient

$$\frac{M_S}{M_E} = \left(\frac{M_{0A}}{M_A} - 1\right)(1 - aM_{0A}).$$

Si l'on remplace a et M_{0A} par leurs valeurs on trouve les nombres suivants pour le produit $a \times M_{0A}$:

	NaOH.	KOH.	LiOH.
$a \times M_{A0}$	0,992	0,987	0,984

avec une erreur de l'ordre de 5.10^{-3}.

Il semble donc que l'on puisse considérer en première approximation le facteur $(1 - aM_{0A})$ comme constant. La relation (3) devient ainsi

$$\frac{M_S}{M_E} = K\left(\frac{M_{0A}}{M_A} - 1\right),$$

où K est indépendant du solvant et de l'alcali et a une valeur voisine de 0,013.

Des résultats analogues ont été obtenus avec les systèmes

LiOH..............	Eau, diméthylamine
CO_3K_2..............	» acétone
KF.................	» acétone

En réalité l'isotherme de demixion doit présenter autant de points anguleux qu'il existe de composés d'addition ou d'hydrates.

L'alignement des points sur la droite z montre que cet angle est faible au moins dans le phénomène de demixion immédiat en ce qui concerne les points singuliers dus aux différents hydrates d'alcalis.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur certaines structures d'hydrocarbures alternants considérées comme des biradicaux.* Note de M. **Claude Vroelant**, présentée par M. Louis de Broglie.

On pensait ([1]) que les structures d'hydrocarbures alternants possédant des électrons π, pour lesquelles il est impossible d'écrire des formules kékuléennes, sont des « biradicaux » (corps paramagnétiques dans l'état fondamental, donc dont l'état fondamental est triplet). Un exemple montre qu'il n'en est pas toujours ainsi, et il paraît préférable de prendre comme critère l'inégalité du nombre des spins α et β que l'on peut attribuer aux atomes dans l'état de spin alternant.

Nous avons étudié les deux structures suivantes :



auxquelles on attribue généralement le caractère de biradical, en raison de l'impossibilité d'écrire pour ces structures des formules kékuléennes.

Cette étude a été faite par la méthode exacte des états de spin ([2]) (donnant des résultats identiques à la mésomérie) et a donné les états suivants :

H désignant un état heptaplet;
Q » quintuplet;
T » triplet;
S » singlet.

(I)

Énergies (exprimées en intégrales d'échange).	États.
3	Q
2	T T
0	S S
—1	T

L'état le plus stable est donc bien un état triplet.

([1]) H. C. Longuet-Higgins, *Journal Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 265.
([2]) C. Vroelant et R. Daudel, *Bull. Soc. Chim. France*, 16, 1949, p. 36.

Pour (II), les lettres entre parenthèses désignent la symétrie de l'état, la première caractérisant la symétrie par rapport à l'axe vertical de la figure, la seconde par rapport à l'axe horizontal, S pour état symétrique, A pour antisymétrique.

Énergies.			États.			
5	**H**(S, S)					
4,3		**Q**(A, S)				
4,1413			**T**(S, S)			
4		**Q**(S, A)	**Q**(A, A)			
3,828				**S**(A, S)		
3			**T**(S, S)	**T**(S, A)	**T**(A, A)	
2		**Q**(S, S)	**T**(A, S)			
1,4849			**T**(S, S)			
1				**S**(A, S)	**S**(S, A)	**S**(A, A)
0,7		**Q**(A, S)				
0			**T**(S, A)	**T**(A, A)		
—1,6262			**T**(S, S)			
—1,828				**S**(A, S)		

On voit que l'état le plus stable est ici un état singulet, ce qui, dans le cadre de cette méthode, montrerait qu'il ne s'agit pas d'un bi-radical.

A notre avis, bien que la différence d'énergie soit assez faible (de l'ordre de 0,20 A), ce résultat devrait se conserver dans une méthode plus élaborée.

Si l'on construit les états de spins « alternants », c'est-à-dire tels que deux atomes voisins aient des spins différents, on obtient

$$\begin{smallmatrix}\alpha\\ \alpha\end{smallmatrix}\!>\!\beta-\alpha \qquad \text{et} \qquad \begin{smallmatrix}\alpha\\ \alpha\end{smallmatrix}\!>\!\beta-\alpha\!<\!\begin{smallmatrix}\beta\\ \beta\end{smallmatrix}$$

On voit que pour (I), qui est un véritable bi-radical, le nombre des α et des β diffère, alors que pour (II) le nombre des α est égal au nombre des β.

D'ailleurs, dans la méthode des états de spin, le terme diagonal correspondant à chaque état de spin est maximum pour l'état alternant, et il paraît normal que ce soit l'état (singulet ou triplet) qui possède cette configuration qui soit l'état le plus stable de la structure considérée.

Aussi il nous semble que le résultat précédent doit pouvoir être généralisé, et nous proposons que l'on considère (à défaut de calculs plus complets) comme bi-radical les hydrocarbures alternants dont l'état de spin « alternant » laisse apparaître une différence de 2 entre le nombre des α et celui des β.

Notons que ces corps n'ayant pas de formules kékuléennes rentrent dans la classe de ceux définis par Longuet-Higgins, bien que la réciproque ne soit pas vraie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énergie d'activation et facteur de fréquence dans l'hydrolyse alcaline des phtalides.* Note (*) de MM. **Jean Vène**, **Jean Tirouflet** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a étudié à 4 températures l'hydrolyse alcaline de 17 phtalides monosubstitués dans le noyau benzénique en 4, 5, 6 ou 7 par les groupes : NH_2, OCH_3, Cl et Br. Pour chacun des dérivés en 5, 6 et 7 et pour le méthoxy-4 phtalide les facteurs PZ et E de l'équation d'Arrhénius restent constants dans la limite des erreurs expérimentales. L'effet ortho des substituants halogénés en 7, responsable de la faible valeur du facteur PZ dans le cas des esters *o*-halogénobenzoïques, est considérablement diminué pour les phtalides.

Dans des travaux déjà publiés ([1]) ([2]) nous avons indiqué la synthèse de différents phtalides monosubstitués. L'un de nous ([2]) a étudié systématiquement l'influence de 9 substituants dans les 4 positions possibles du noyau benzénique du phtalide, sur la vitesse d'hydrolyse alcaline des phtalides correspondants, à la température de 25°.

Il était ressorti de ce travail une analogie étroite entre l'effet des substituants dans l'hydrolyse des benzoates d'éthyle substitués et des phtalides substitués. Toutefois la grandeur de l'effet ortho était apparue considérablement diminuée pour les phtalides. On sait que cet effet se traduit en général par une baisse considérable du facteur PZ intervenant dans l'équation d'Arrhénius : $k = PZ\, e^{-\frac{E}{RT}}$ ([3]). Il était indiqué, pour chiffrer cet effet, d'expliciter PZ et E pour les différents phtalides.

Les mesures ont été faites à 4 températures (en général 15, 25, 35 et 45°) en milieu hydroalcoolique à 20 % d'alcool en poids. La concentration était en M/500 en phtalide et en alcali. La marche de la réaction a été suivie par dosage acidimétrique en présence de bleu de bromothymol. Dans certains cas on a observé une baisse faible mais systématique de la constante de vitesse au cours de la réaction; la valeur de k ayant servi aux calculs est une valeur moyenne. Le graphique obtenu en portant log k en fonction de $1/T$ est linéaire pour chacun des dérivés en 5, 6 et 7 et pour le méthoxy-4 phtalide. Cette constatation permet de considérer E et PZ comme constants dans l'intervalle de température utilisé; pour l'amino-4, le chloro-4 et le bromo-4 phtalide, on note une variation de ces facteurs qui semble supérieure aux erreurs expérimentales.

(*) Séance du 12 mai 1952.

([1]) J. Vene et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 911; 232, 1950, p. 2328-2329.

([2]) Tirouflet, *Thèse*, Paris, 1952.

([3]) Evans, Gordon et Watson, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1430.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de k à 25°, E en calories et $\log_{10}$ PZ.

Phtalide non substitué.

	k (25°).	E.	Log_{10} PZ.
	9,31	13 210 ± 250	8,88 ± 0,19

Phtalides substitués en 5.

NH_2	0,503 (*)	14 900 ± 510	8,67 ± 0,08
OCH_3	1,96	13 130 ± 250	8,15 ± 0,25
Cl	23,6	13 610 ± 290	9,57 ± 0,24
Br	27,15	13 640 ± 510	9,65 ± 0,42

Phtalides substitués en 6.

NH_2	5,39	13 460 ± 450	8,82 ± 0,22
OCH_3	10,1	13 390 ± 300	9,05 ± 0,25
Cl	37,9	12 840 ± 430	9,21 ± 0,34
Br	44,7	12 940 ± 260	9,36 ± 0,21

Phtalides substitués en 7 et diméthoxy-6.7 phtalide.

NH_2	0,471	13 860 ± 100	8,06 ± 0,16
OCH_3 (6 et 7)	6,10	13 100 ± 200	8,63 ± 0,30
Cl	38,6	12 520 ± 530	8,98 ± 0,30
Br	38,7	12 550 ± 270	9,01 ± 0,29

Phtalides substitués en 4.

OCH_3	12,0	12 820 ± 90	8,80 ± 0,17

(*) Valeur pour $t = 30°$.

La valeur moyenne de E a été déterminée par la méthode des moindres carrés.

La connaissance de k à quatre températures fournit par ailleurs quatre équations qui, combinées deux à deux, permettent de déterminer dans chaque cas six valeurs expérimentales de PZ et E. L'erreur indiquée représente l'écart maximum entre ces dernières valeurs et la valeur moyenne précédemment calculée.

L'« erreur probable » est sans doute plus faible; à titre indicatif nous donnons ci-dessous en parallèle nos résultats et ceux obtenus par méthode conductimétrique ([4]) pour le phtalide :

	Solvant.	k_{25}.	E.	$\log_{10}$ PZ.
Hegan	alcool à 21,5%	9,41	13 200	8,89
Nos mesures	alcool à 20%	9,31	13 210	8,88

([4]) HEGAN et WOLFENDEN, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 508.

Malgré cette concordance remarquable pour le cas considéré, il serait prématuré d'essayer de tirer des conclusions rigoureuses et détaillées de l'ensemble des résultats obtenus. Les limites d'erreurs ne permettent souvent pas de trancher entre les valeurs relatives de deux énergies d'activation. Toutefois, il est possible, dès à présent, d'attirer l'attention sur deux points essentiels :

a. Le facteur $\log_{10} PZ$ varie notablement en fonction du substituant (8,15 à 9,65) alors que pour les esters benzoïques et pour les mêmes substituants $\log_{10} PZ$ restait compris entre 9,76 et 9,69;

b. le rapport P_{Hal}/P_H, caractéristique de l'effet ortho des halogènes, est ici très voisin de 1 : $P_{Cl}(7)/P_H = 1{,}02$ $P_{Br}(7)/P_H = 1{,}03$, alors que pour les esters benzoïques on avait $P_{Cl}/P_H = 0{,}078$.

Afin de préciser les résultats des mesures nous étudions actuellement les constantes de dissociation des acides-alcools correspondants et nous envisageons une étude cinétique parallèle des esters benzoïques et des phtalides à des concentrations plus grandes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse de la tétraméthylpyrazine.* Note (*) de M. **René Guillaumin**, présentée par M. Paul Pascal.

La condensation de butylène glycol-2.3 et d'ammoniac sur catalyseur de déshydratation permet d'obtenir directement la tétraméthylpyrazine; une simple séparation la fournit à l'état de pureté.

La tétraméthylpyrazine $C_8H_{12}N_2$ est la première diazine connue, obtenue dans la réduction de l'isonitrosométhyléthylcétone [1]. Diverses méthodes furent mises au point par la suite; une des meilleures consiste à traiter, par l'ammoniac en solution alcoolique, la méthyléthylcétone-α chlorée [2]. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda et Susumu Ikuma [3] ont obtenu la tétraméthylpyrazine à partir du mélange de la monoxime du diacétyle $CH_3COC(NOH)CH_3$ avec l'ester α-picoloylacétique par réduction dans l'acide acétique au moyen de la poudre de zinc. Ces méthodes sont assez complexes.

Nous avons réalisé une synthèse de la tétraméthylpyrazine en partant de butanediol-2.3 et d'ammoniac.

Nous avons fait passer le mélange de gaz ammoniac et de vapeurs du glycol sur un catalyseur de déshydratation : gel de silice ou alumine.

(*) Séance du 12 mai 1952.

(1) Gutknecht, *Ber. d. Chem. Ges.*, 12, 1879, p. 2291.

(2) Demetre Vladesco, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 6, 1891, p. 820.

(3) *Ber. d. Chem. Ges.*, 68, B, 1935, p. 1551.

Différents gels de silice et diverses alumines ont été utilisés; une alumine (fournie par Prolabo) nous a donné les meilleurs résultats. Nous l'avons activée par une suite de lavages alternativement dans une solution nitrique à 20 % d'acide concentré, telle que le poids de l'acide (*d* 1,33) soit le 1/15 de celui du catalyseur, puis dans l'eau distillée. Nous lui faisons subir un dernier traitement en la maintenant à 100° au contact de la solution nitrique pendant une heure. Le catalyseur est ensuite chauffé à 400°. L'étude du rendement en fonction de la température montre que celle-ci est optima au voisinage de 400° C.

L'influence de promoteurs tels que les oxydes de fer, cobalt, vanadium, manganèse a été essayée. Un oxyde de fer obtenu par calcination du nitrate, après imprégnation de l'alumine, a l'action la plus favorable. Nous l'avons activé par chauffage progressif jusqu'à 400° dans un courant d'air. Rendement de glycol transformé en azine 6 %.

A la sortie du tube de catalyse, les vapeurs sont condensées et l'on recueille un liquide séparé en deux couches, contenant toutes les deux la diazine en solution. La couche supérieure colorée en brun est la plus riche.

L'azine est facilement entraînable à la vapeur d'eau, mais il est plus simple de l'extraire de ces deux couches par cristallisation suivie de filtration à — 50°. La diazine est purifiée par lavage avec de petites quantités d'éther de pétrole, puis sublimée.

Cristallisée en fines aiguilles qui se transforment en prismes à l'air, elle a une forte tension de vapeur, elle fond à 87° et bout à 190°; le picrate cristallise en aiguilles F 192°. Avec le brome en solution dans l'acide acétique, elle donne, après plusieurs jours, un dépôt cristallisé d'un produit d'addition signalé par Gutknecht (4).

Elle est soluble dans les solvants organiques et dans l'eau chaude, son hydrate ($3\,H_2O$) fond à 73-77°.

A côté de la tétraméthylpyrazine, il y a formation de bases pyridiques.

Cette synthèse présente l'intérêt de partir de corps industriels, d'être simple et directe, une fois fixés certains détails opératoires.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides camphane carboniques bornylique et isobornylique.* Note de MM. **Gustave Vavon** et **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

On peut à partir des « prismes » et des « aiguilles » (1) constituant la forme bornylique de l'acide camphane carbonique, faire les esters *p*-nitrobenzyliques dont la saponification permet de revenir, dans les deux cas, aux acides de départ. Il en est

---

(4) *Ber. d. Chem. Ges.*, 13, 1880, p. 1117.

(1) G. Vavon et Ch. Rivière, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 251.

de même pour la forme isobornylique de cet acide. Celle-ci est isolée et obtenue pure, avec un bon rendement, *à l'aide de la menthylamine.*

L'acide camphane-carbonique présente les structures bornylique, *trans*, et isobornylique, *cis* (CO_2H par rapport au « pont »). Il a été montré précédemment que l'acide bornylique existe sous deux formes différentes, prismes et aiguilles, lesquelles se comportent comme deux isomères ([2]). Ce travail a été poursuivi en particulier par l'étude des esters *p*-nitrobenzyliques.

1. *Esters para-nitrobenzyliques des prismes et aiguilles.* — Ces esters s'obtiennent par action du bromure de *p*-nitrobenzyle sur un léger excès de camphane carbonate de potassium en solution alcoolique. L'ester est précipité par addition d'eau glacée, essoré et recristallisé dans l'alcool. Après deux cristallisations, le point de fusion ainsi que le pouvoir rotatoire de chacun des deux esters se stabilisent et *ne varient plus par de nouvelles cristallisations.* La saponification totale, réalisée par action à froid pendant 24 heures d'un excès de potasse alcoolique N, *redonne dans les deux cas l'acide de départ.*

	Acide de départ		Ester *p*-nitrobenzylique		Acide de retour	
	[α] ([3]).	F.	[α].	F.	[α].	F.
Prismes......	—16°,3	81°,5	+4°,9	50°,5	—17°,1	82°
Aiguilles.....	— 7°,3	74-75°	+8°,2	49°,5	— 7°,3	74-75°

On voit qu'en opérant avec des produits très purs, les prismes et les aiguilles conservent leur individualité ici, comme lorsque l'on passe par les esters *p*.phénylphénacylés ([3]).

II. — *Ester para-nitrobenzylique de la forme isobornylique pure.* — A. *Isolement de l'acide isobornylique.*

Le seul procédé ([4]) qui a donné jusqu'ici des résultats reproductibles consiste en de nombreuses cristallisations fractionnées dans divers solvants, effectuées sur un mélange des deux acides suffisamment riche en forme *cis*. Cette méthode est longue et n'aboutit qu'à de très faibles quantités d'acide *cis* pur (3 g [α] + 45°3 à partir de 77 g [α] + 28°).

L'action fractionnée de la soude ne conduit qu'à une séparation médiocre.

De même, de nombreuses amines (α et β naphtylamines, dibenzylaniline, tribenzylamine, triéthanolamine, éthyl-*p*.toluidine) et aussi la brucine et la quinoléine n'ont pas donné de meilleurs résultats; par contre, la *menthylamine*

([2]) G. Vavon et M. de Botton, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1288.

([3]) Tous les [α] ont été pris à *c* 0,05 et pour λ 578, dans le benzène pour les acides et dans l'alcool pour les esters.

([4]) Ch. Rivière, *Ann. de Chim.*, [12], 1, 1946, p. 208 à 210; G. Vavon, Ch. Rivière, J. Ducasse et M. de Botton, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 18, 1951, p. C. 37.

a permis de séparer une *quantité appréciable de forme isobornylique* ayant un point de fusion et un pouvoir rotatoire *supérieurs* à ceux qui ont été donnés jusqu'ici.

Dans une solution hydroalcoolique (30 % d'alcool) N/6 de camphane carbonate de sodium, agitée mécaniquement, on introduit en quatre fractions (25, 30, 30 et 15 %) la quantité calculée de chlorhydrate de menthylamine dissoute dans le même solvant à la concentration N/10. Après chaque addition, le sel de menthylammonium précipité est essoré, lavé sur filtre avec de l'eau et recristallisé dans l'eau bouillante. Le point de fusion est sensiblement constant pour les 4 fractions : F 158°; on revient ensuite à l'acide par action de la soude N, puis de ClH dilué.

Pour un acide de départ [α] + 9°,6, les pouvoirs rotatoires de chaque fraction de sel et ceux des acides bruts de retour correspondants sont respectivement de :

Sel..............	— 23°,2	— 21°,5	— 10°,1	et	+ 3°,9
Acide...........	— 11°,2	— 8°,1	+ 18°,1	et	+ 52°,2

On peut donc, à partir d'un mélange de proportions quelconques, séparer un acide de pouvoir rotatoire supérieur à + 52°. En recristallisant dans le méthanol aqueux on aboutit à un acide [α] + 57°,8 et F 79°,5, au lieu de [α] + 45°,7 et F 77°, qui étaient les plus grandes valeurs obtenues jusqu'à ce jour ([4]).

Ce procédé peut se simplifier : on élimine la forme bornylique par une quantité suffisante de chlorhydrate de menthylamine, puis on acidifie le camphane-carbonate de sodium restant; on obtient ainsi *directement* la forme isobornylique pure, sans avoir à passer par son sel de menthylammonium. Ainsi à partir de 56 g d'un acide [α] + 14°,8, on a obtenu pour cette dernière fraction : 13 g [α] + 53°,7.

B. *Ester para-nitrobenzylique.* — L'acide camphane-carbonique isobornylique pur [α] + 56°,7, F 79°,5 donne, lui aussi, un ester *p*-nitrobenzylique [α] + 38°,8, F 50°,5 dont la saponification régénère l'acide initial α + 57°,1, F 79°,5.

Signalons seulement ici qu'en passant par l'ester *p*-phényl-phénacylé on a pu revenir de même à l'acide de départ.

Nota : Nous poursuivons ces recherches en vue de séparer par la menthylamine les deux formes prismes et aiguilles; les premiers résultats obtenus *semblent apporter des faits nouveaux quant à cette isomérie.* Ceci fera l'objet d'une prochaine Note.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones naphtaléniques à l'aide du fluorure de bore* II. *Préparation des acyl-4 méthoxy-1 naphtalènes.* Note de M. **Ephime Chapiro**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du méthoxy-1 naphtalène avec les acides gras, en présence de fluorure de bore, fournit, avec des rendements allant jusqu'à 93 %, les acyl-4 méthoxy-1 naphtalènes. Ont été ainsi préparés les acétyl, propionyl et isobutyryl-méthoxy-naphtalènes. La méthylation de ce dernier corps conduit au pivalyl-méthoxy-naphtalène. Les oximes et phénylhydrazones de ces cétones ont été obtenues par les méthodes habituelles.

Dans une Note précédente [1] j'ai montré que la condensation de l'α-naphtol avec les acides gras, en présence de fluorure de bore, permet de préparer avec d'excellents rendements, les acyl-2 naphtols-1. Il m'a paru intéressant d'essayer d'appliquer la même technique au méthoxy-1 naphtalène et j'ai effectivement obtenu, avec des rendements allant jusqu'à 93 % et à l'état très pur, les acyl-4 méthoxy-1 naphtalènes (I).

CO—R

OCH$_3$

(I)

(où R est —CH_3, C_2H_5 et *i*—C_3H_7).

J'avais déjà [2] préparé ces cétones par la réaction de Friedel et Crafts classique, au sein du sulfure de carbone, selon la technique décrite par K. Kindler et T. Li [3]. La comparaison des deux méthodes a montré que le fluorure de bore présente sur le chlorure d'aluminium des avantages très appréciables : meilleurs rendements, absence quasi totale de résines, possibilité d'utiliser l'acide au lieu de son chlorure et d'éviter le sulfure de carbone comme solvant.

J'ai réalisé ainsi la synthèse des acétyl-, propionyl- et *iso*-butyryl-4 méthoxy-1 naphtalène. Par contre, le pivalyl-4 méthoxy-1 naphtalène n'a pu être obtenu ni par l'une, ni par l'autre des deux méthodes. Cette cétone a finalement été préparée par méthylation de l'*iso*-butyryl-métoxy-naphtalène selon la technique de Haller et Bauer.

Alors que les oximes et phénylhydrazones des trois premières cétones se forment aisément, le pivalyl-4 méthoxy-1 naphtalène se combine très

---

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 966.

(2) *Thèse*, Paris, 1950.

(3) *Ber. d. Chem. Ges.*, **74**, 1941, p. 327.

difficilement aux réactifs du groupe carbonyl. La phénylhydrazone, en particulier, n'a pu être obtenue.

Cétone.	Rendements avec AlCl$_3$.	BF$_3$.
Acétyl-	64	91
Propionyl-	70	84
Iso-butyryl	75	93

Partie expérimentale. — Un mélange de méthoxy-1 naphtalène (1 mol) et d'acide gras (2 mol), refroidi à 0°, est traité par un courant de BF_3. Après saturation, on chauffe au bain-marie à 70° pendant 10-15 h, et l'on décompose par l'acétate de sodium. Les cétones sont purifiées, selon le cas, par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole.

Acétyl-4 méthoxy-1 naphtalène : $C_{13}H_{12}O_2$ (formule I où R est CH_3.) — F 70°. *Oxime :* $C_{13}H_{13}O_2N$. F 120°. *Phénylhydrazone :* $C_{19}H_{18}ON_2$. Aiguilles blanches F 120° (alcool). Trouvé N % 9,81 ; calculé 9,65. *Acétylphénylhydrazone :* $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Cristaux blanc crème F 114° (alcool). Trouvé N % 8,62; calculé 8,43.

Propionyl-4 méthoxy-1 naphtalène : $C_{14}H_{14}O_2$ (R : C_2H_5). — F 58°. *Oxime :* $C_{14}H_{15}O_2N$. F 174°. *Phénylhydrazone :* $C_{20}H_{20}ON_2$. Aiguilles blanches. F 147° (alcool). Trouvé N % 9,21; calculé 9,21.

Isobutyryl-4 méthoxy-1 naphtalène : $C_{15}H_{16}O_2$(R : *i*-C_3H_7). — Prismes blancs F 96° (éther de pétrole). Trouvé C % 79,11; H % 7,01; calculé 78,94 et 7,02. *Oxime :* $C_{15}H_{17}O_2N$. Cristaux blancs F 178° (alcool dilué). Trouvé N % 5,89; calculé 5,76. *Phénylhydrazone :* $C_{21}H_{22}ON_2$. Aiguilles blanches F 152° (alcool absolu). Trouvé N % 8,79; calculé 8,80.

Pivalyl-4 méthoxy-1 naphtalène : $C_{16}H_{18}O_2$. — Paillettes blanches F 94° (alcool dilué). Trouvé C % 79,51, H % 7,56; Calculé 79,33 et 7,43. *Oxime :* $C_{16}H_{19}O_2N$. Prismes blancs F 200° (alcool dilué). Trouvé N % 5,34; calculé 5,44.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la mobilité de l'atome de soufre dans les thiopyridones-2 et les thiopipéridones-2.* Note de MM. **Jean A. Gautier** et **Jean Renault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'atome de soufre des thiopyridones-2 et des thiopipéridones-2 présente une certaine mobilité. Sous l'action de NH_3 en présence d'un agent désulfurant [OHg, OAg_2 $(CN)_2Hg$], ces molécules conduisent respectivement aux pyridonimines-2 et aux pipéridonimines-2. Cette réaction oppose ici encore les dérivés oxygénés aux composés soufrés.

L'absence de réactivité du groupement carbonyle des pyridones-2 et des pipéridones-2 substituées à l'azote semble être attribuable au fait que ces molécules se rattachent aux amides plutôt qu'aux cétones. Or il est connu que les thiamides possèdent, au contraire, des propriétés thiocétoniques marquées. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la mobilité de l'atome de soufre des

thiopyridones-2 et des thiopipéridones-2 précédemment décrites (¹). Nous envisagerons ici l'action désulfurante de NH_3 sur ces molécules. En milieu alcoolique et à froid, la mobilité de l'atome de soufre en présence de NH_3 apparaît comme nulle; à chaud au contraire la formation de $S(NH_4)_2$ est rapide, mais nous n'avons pu isoler aucun produit organique défini correspondant au noyau hétérocyclique. Toutefois l'addition d'un dérivé métallique (OHg, OAg_2, $(CN)_2Hg$) permet d'aboutir à froid à une désulfuration complète avec formation respective de pyridonimines-2 (I) et de pipéridonimines-2 (II); les premières sont toujours accompagnées de résines, ce qui en diminue le rendement.

```
        CH                          CH₂
HC           CH          H₂C              CH₂
HC           C=NH        H₂C              C=NH
        N                           N
        |                           |
        R                           R
       (I)                         (II)
```

Nous avons constaté que la thiopyridone-2 proprement dite reste inaltérée, alors que la thiopipéridone-2 conduit à un mélange de pipéridonimine-2 (II, R = H) et de pipéridone-2; cette dernière provient de la superposition d'une action désulfurante propre de OHg sur la thiopipéridone. Nous n'avons jamais retrouvé de dérivé oxygéné au cours de la désulfuration de leurs homologues.

Ainsi les thiopyridones-2 se comportent comme des thiamides tant par la mobilité de leur atome de soufre que par leur addition aux halogénures d'alcoyles, signalée antérieurement [2]; on peut trouver dans cette analogie de réaction un argument supplémentaire en faveur du rapprochement pyridones-amides. Ces pyridones doivent cependant être tenues pour des amides bien particuliers, leur insaturation les conduisant à se comporter tantôt comme benzéniques [3], tantôt comme systèmes à deux doubles liaisons conjuguées [4].

DESCRIPTION DES DÉRIVÉS OBTENUS :

Pyridonimines-2 [formule (I)] :

N-méthylpyridonimine-2 ($R = CH_3$) ($C_6H_8N_2$) : chlorhydrate F 110°; picrate F 201°; Rdt 60 %. *Voir* aussi [5].

N-éthylpyridonimine-2 ($R = C_2H_5$) ($C_7H_{10}N_2$) : chlorhydrate F 150-151°; picrate F 167°; Rdt 60 %.

(¹) J. RENAULT, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 77.

(²) J. RENAULT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 182.

(³) J. A. GAUTIER, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 816.

(⁴) J. A. GAUTIER, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1937.

(⁵) A. TCHITCHIBABINE et R. KONOWALOWA, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 53, 1921, p. 193.

N-propyl-*n*-pyridonimine-2 ($R = C_3H_7^n$) ($C_8H_{12}N_2$) : chlorhydrate F 176-177°; picrate F 117-118°; Rdt 60 %.

N-butyl-*n*-pyridonimine-2 ($R = C_4H_9^n$) ($C_9H_{14}N_2$) : chlorhydrate F 180-181°; picrate F 93°; Rdt 55 %.

Pipéridonimines-2 [formule (II)] :

Pipéridonimine-2 (R = H) ($C_5H_{10}N_2$) : picrate F 208-209° identique à celui préparé par Grave ([6]).

N-méthylpipéridonimine-2 ($R = CH_3$) ($C_6H_{12}N_2$) : chlorhydrate avec 1 OH_2 F 157°; Rdt 82 %.

N-éthylpipéridonimine-2 ($R = C_2H_5$) ($C_7H_{14}N_2$) : chlorhydrate avec 1 OH_2 F 168°; Rdt 76 %.

N-propyl-*n*-pipéridonimine-2 ($R = C_3H_7^n$) ($C_8H_{16}N_2$) : chlorhydrate avec 1 OH_2 F 192; Rdt 74 %.

N-butyl-*n*-pipéridonimine-2 ($R = C_4H_9^n$) ($C_9H_{18}N_2$) : chlorhydrate avec 1 OH_2 F 204°; Rdt 80 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur le β-butyl-tert.-cinnamate d'éthyle.* Note de M. **Georges Tsatsas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers auteurs ont étudié jusqu'à présent l'action des organomagnésiens sur les éthers-sels α-monoéthyléniques. En particulier Kohler ([1]) par action de C_6H_5MgBr sur l'α-phénylcinnamate de méthyle, a obtenu le diphénylhydrocinnamate de méthyle. De même le C_6H_5MgBr en excès et soigneusement refroidi réagit sur le cinnamate de phényle avec formation d'une part, du diphénylpropionate de phényle, et d'autre part de la diphénylpropiophénone. Kohler explique ces résultats en admettant l'addition de l'organomagnésien en position —1.4 sur le système conjugué :

$$\underset{1}{C}=\underset{2}{C}-\underset{3}{C}=\underset{4}{O}.$$

Mais la formation de ces corps peut aussi s'expliquer par une addition du réactif sur la liaison —1.2 comme l'admettent Blaise et Courtot ([2]). Ainsi la preuve de la fixation des magnésiens en —1.4 n'est faite que dans quelques cas (formation d'éthers d'énols et de peroxydes).

L'étude de l'influence du radical butyle-tertiaire en position -β, en l'occurence l'action des organomagnésiens sur le β-butyl- tert.-cinnamate d'éthyle dans diverses conditions, fait l'objet de la présente Note.

Comme on devait s'y attendre, l'action de CH_3MgI en excès sur le β-butyl.

(6) T. B. Grave, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1468.

(1) Kohler et G. Héritage, *Am. Chem. J.* 33, 1905, p. 153; 34, 1905, p. 508; Kohler, *Amer. Chem. J*, 36, 1906, p. 529.

(2) *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 370.

tert.-cinnamate d'éthyle conduit uniquement à la formation de l'alcool tertiaire éthylénique par la mise en action de la fonction éther-sel :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}COOC_2H_5 + 2\,CH_3MgI$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ (CH_3)_2 \end{matrix} + C_2H_5OMgI.$$

Le produit de la réaction cristallise dans l'éther de pétrole en longues aiguilles et fond à 66°. Il ne possède ni fonction cétone ni fonction éther-sel. L'hydrogène mobile (OH % = 7,45) ainsi que l'analyse montrent que c'est un carbinol répondant à la formule ci-dessus. L'oxydation permanganique en sol. neutre et à froid a permis d'identifier la triméthyl-acétophénone (oxime F 167°) et l'acide hydroxybutyrique (anilide F 130°). Les mêmes résultats ont été obtenus en conduisant la réaction à l'ébullition de l'éther.

Contrairement aux observations faites dans d'autres cas par les auteurs précités, l'action de C_6H_5MgBr sur le même ester cinnamique à basse température ne donne aucune trace d'éther-sel ou de cétone saturés, mais elle conduit exclusivement comme dans le cas précédent, à l'alcool tertiaire éthylénique (I) par la mise en œuvre de la fonction éther-sel :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C{=}C{=}C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

(I) (II)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix} OMgBr \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

(III)

Ce carbinol fondant à 69° a été identifié par les produits d'oxydation. L'action du permanganate à froid est extrêmement lente et je n'ai pu identifier que la triméthylacétophénone ; par contre, l'oxydation chromique à t^0 ordinaire ou permanganique à chaud, en dehors de la triméthylacétophénone a fourni la benzophénone (oxime F 140°). Par distillation sous pression réduite le carbinol (I) se déshydrate et le carbure obtenu (II) (E_{14} 229-230°, F 94°) décolore instantanément le brome. L'oxydation de ce carbure ($C_{25}H_{24}$) a fourni les mêmes produits que le carbinol (I), ce qui permet de le considérer comme un carbure allénique (II).

Mais si l'on conduit la réaction à chaud, c'est-à-dire si l'on fait réagir C_6H_5MgBr en excès sur l'ester cinnamique à t^0 ordinaire et si l'on chauffe ensuite le mélange à l'ébullition de l'éther, on trouve, à côté du carbinol (I) qui prédomine, une certaine quantité d'une substance qui devient prépondérante (jusqu'à 75 %) quand on remplace l'éther par le benzène et que l'on chauffe à l'ébullition de ce dernier durant 3 h. Ce corps, qui fond à 98°, est une cétone (oxime F 171°, semicarbazone F 194° par projection) et possède la même com-

position que le carbinol éthylénique, à partir duquel elle se forme par une transposition intramoléculaire. En effet, pour prouver que cette cétone se forme par une transposition du complexe (III) et non par fixation du magnésien sur la position — 1.2 ou — 1.4, j'ai effectué deux expériences :

1° J'ai conduit la réaction à — 10°, ce qui donne, comme il a été exposé plus haut, le carbinol éthylénique, et ensuite j'ai chauffé à l'ébullition;

2° j'ai fait réagir C_6H_5MgBr sur ce même carbinol (I) et j'ai chauffé ensuite le mélange en solution éthérée ou benzénique.

Dans les deux cas à côté du carbinol (F 69°), j'ai obtenu cette cétone (F 98°), ce qui prouve qu'il y a un réarrangement de la molécule et conversion de l'hydroxyle alcoolique se trouvant ainsi sur un carbone non saturé, en cétone. Il n'est pas possible à l'heure actuelle de préciser le mécanisme de cette transposition. L'oxydation chromique de cette cétone a fourni la triméthylacétophénone et la benzophénone, ce qui exclut la migration du phényle en position — 1, car on devrait trouver, parmi les produits d'oxydation, l'acide benzoïque, ce qui n'est pas le cas. L'étude se poursuit pour identifier cette cétone.

En conclusion, l'action de CH_3MgI sur le β-butyl- tert.-cinnamate d'éthyle à chaud ou à froid, conduit à la formation du carbinol éthylénique correspondant. Le bromure de phénylmagnésium réagit de la même manière à basse température; par contre, à chaud, on obtient surtout la formation d'une cétone saturée, produit d'une transposition que subit le complexe magnésien du carbinol éthylénique préalablement formé.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des cristaux de soude à 4 mol d'eau.* Note de M. Philip Hemily, présentée par M. Charles Mauguin.

$NaOH.4H_2O$ fond à — 5°C environ. Pour la préparation et le transport des cristaux nous avons employé une technique expérimentale analogue à celle décrite par M. L. Bouttier [1]. Les cristaux que nous avons obtenus se présentent sous la forme de minces lamelles perpendiculaires à l'axe cristallographique $\vec{a}$.

Au moyen de la chambre de Weissenberg nous avons exploré tout l'espace réciproque accessible au rayonnement K_α du cuivre.

$NaOH.4H_2O$ cristallise dans le système monoclinique, groupe de symétrie $C2(C_2^3)$. La maille élémentaire contient $4(NaOH.4H_2O)$: elle est définie par les paramètres

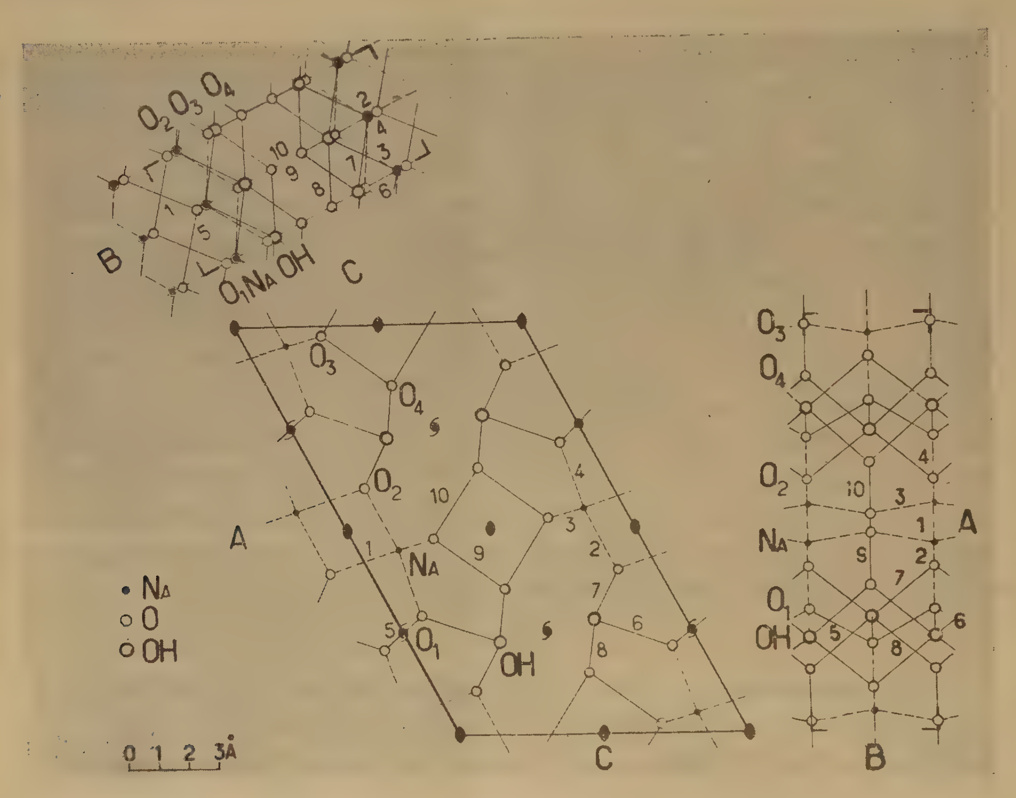
$$a = 15,47\ \text{Å},\qquad b = 4,04\ \text{Å},\qquad c = 9,44\ \text{Å},\qquad \beta = 117^\circ 15'.$$

---

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1419.

Pour rendre compte des intensités des taches de diffraction tous les atomes doivent être contenus dans les deux plans $y=0$; $y=b/2$: toutefois cette condition n'est pas imposée par le groupe de symétrie.

La structure a été résolue par l'interprétation de la fonction de Patterson calculée dans l'espace à trois dimensions. Les coordonnées définitives ont été mesurées sur la section ($y=0$) de la densité électronique, calculée au moyen des séries de Fourier.



Les coordonnées atomiques sont portées sur le tableau suivant :

	Na.	OH.	O_1.	O_2.	O_3.	O_4.
$\frac{x}{a}$	0,4547	0,2240	0,2921	0,6064	0,9780	0,8546
$\frac{y}{b}$	0	0	0	0	0	0
$\frac{z}{c}$	0,1417	0,3171	0,0975	0,1396	0,2836	0,4302

Les trois projections de la maille élémentaire, avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie, sont représentées dans la figure. Nous avons indiqué par un trait interrompu les distances interatomiques sodium-oxygène; leurs longueurs sont :

Distance interatomique n°...............	1.	2.	3.	4.
Longueur (Å)........................	2,38	2,36	2,36	2,35

Les liaisons hydrogène ont été indiquées par un trait plein. On en reconnaît huit, une pour chacun des atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Leurs longueurs sont :

Liaison n°	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Longueur (Å)	2,64	2,72	2,72	2,71	2,83	2,76

L'atome O_4 se trouve au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, avec lesquels il échange des liaisons hydrogène (disposition similaire à celle qui existe dans la glace); les atomes O_2 et O_3 se trouvent aussi au centre d'un tétraèdre, défini par deux atomes d'oxygène avec lesquels ils échangent des liaisons hydrogène, et par deux atomes de sodium situés à une distance de 2,36 Å; l'atome O_1 se trouve au centre d'un tétraèdre formé par trois atomes d'oxygène, avec lesquels il échange des liaisons hydrogène, et par un atome de sodium.

On peut distinguer le groupe OH des autres oxygènes par la disposition différente des atomes qui l'entourent; il échange cinq liaisons hydrogène.

Autour de chaque atome de sodium se trouvent cinq atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,35 et 2,38 Å. Trois de ces atomes d'oxygène et l'atome de sodium se trouvent dans le même plan.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'une série métamorphique au Nord de Lattaquié (Syrie).* Note de M. **Maurice Chenevoy**, présentée par M. Charles Jacob.

La région de la Syrie située en bordure de la côte méditerranéenne, à hauteur du 40e parallèle, est formée d'un ensemble de roches éruptives basiques (gabbros, pyroxénolites, serpentines, diorites) reposant sur une série sédimentaire allant du Trias au Crétacé. Au Nord de la ville de Lattaquié, dans le massif montagneux du Bassit constitué par ces formations, pointent des terrains qui, dans l'attente d'une étude plus complète, ont été attribués jusqu'ici au Primaire [1].

En réalité, il s'agit d'une série métamorphique d'origine sédimentaire. Elle est redressée à la verticale et de direction générale SE-NW, en contradiction avec les directions structurales des formations plus récentes.

Du point de vue pétrographique, on peut y distinguer des quartzites à deux micas, des amphibolites feldspathiques, des calcaires métamorphiques à minéraux, ainsi qu'une roche noirâtre légèrement schisteuse qui, d'après ses caractères microscopiques, représente une ancienne lave, vraisemblablement andésitique.

Les quartzites sont blanc bleuté, massifs, à grain très fin, et présentent une schistosité soulignée par de nombreuses lamelles de biotite et de muscovite. Ils contiennent en outre un peu d'albite, de la tourmaline, de l'apatite et de grands cristaux séricitisés et squelettiques

---

(1) L. Dubertret, *C. R. Séances Société Géologique de France*, 17 mars 1947.

de sillimanite. La magnétite, très abondante, est responsable de la couleur bleutée de certaines parties de ces quartzites.

Les amphibolites se trouvent en abondance dans la série. Elles sont variées dans le détail, et peuvent être ou non feldspathiques. Le pyroxène joue dans certaines un rôle égal à celui de l'amphibole. Le quartz y est fréquent, ainsi que la calcite, la biotite et la chlorite. Magnétite, apatite, sphène et épidote peuvent y prendre un grand développement, tout en restant subordonnés.

Lorsque la calcite devient prépondérante, on passe à des calcaires dans lesquels on retrouve les minéraux précédents, en plus ou moins grande quantité. La schistosité de ces calcaires reste toujours marquée, en raison de la présence de phyllites.

Cette formation appartient tout entière, par ses caractères minéralogiques, à la zone des micaschistes inférieurs. Tout au plus peut-on noter une légère diminution de l'intensité du métamorphisme en direction du Sud, du Djebel Ayourane à Qastel Moaf; près de cette dernière localité, le caractère sédimentaire des assises est mieux conservé, tandis que la chlorite subsiste largement à côté de la biotite.

L'âge de cette série métamorphique ne peut être établi dans la région étudiée. Les schistes cristallins que l'on rencontre en Turquie, notamment dans le Taurus, et qui, par leur faciès, se rapprocheraient des nôtres, ne sont pas datés ([2]). Mais on sait qu'ils sont recouverts en discordance par des terrains dont les plus anciens appartiennent au Silurien.

D'autre part, on connaît dans l'Amanus, à une centaine de kilomètres au Nord du massif du Bassit, des schistes ordoviciens plissés, servant de substratum aux mêmes roches vertes ([3]), et qui ne montrent aucune trace de métamorphisme. Le Cambrien des affleurements les plus proches signalés, ceux de la Mer Morte, ne sont pas non plus métamorphiques.

Ces faits conduisent à penser qu'il peut s'agir d'une série très ancienne, peut-être précambrienne.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du Cambrien de Sardaigne.*

Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Paul Fallot.

La série stratigraphique du Cambrien sarde a été très discutée. L'identité des faciès avec le Cambrien de la Montagne Noire, jointe aux observations des plus récents auteurs, permet d'affirmer la succession suivante : grès à *Olenopsis* à la base, calcaires à *Archæocyathus* au milieu, schistes à *Paradoxides* au sommet, le Géorgien et l'Acadien étant donc à la fois représentés.

L'existence de terrains cambriens dans la région de l'Iglesiente (Sardaigne

---

([2]) A. Philipbson, *Handbuch der regionalen Geologie*, 2, 1919.

([3]) L. Dubertret, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1173.

du Sud-Ouest) a été reconnue par Meneghini en 1882 ([1]). Cet auteur, puis Bornemann en 1886, ont décrit une succession qui, si elle était datée avec peu de précision, n'en paraît pas moins exacte dans ses grandes lignes : grès à la base, calcaires au milieu, schistes au sommet.

Mais cette série, qui se présente dans des conditions tectoniques complexes, a été rapidement mise en doute par les géologues ultérieurs, notamment Zoppi (1888), Pompeckj (1901), surtout Taricco (1912-1928) et Novarese (1914-1942), auteurs des cartes géologiques qui couvrent l'Iglesiente. Aussi, malgré quelques divergences de vues entre ces auteurs, une sorte de doctrine officielle en Italie, et admise d'ailleurs par des étrangers comme Teichmüller (1931), a fini par prévaloir, en établissant la succession des couches exactement en sens inverse et en les datant toutes de l'Acadien, au-dessous du poudingue de base transgressif de l'Ordovicien inférieur, ce qui constituait une anomalie unique pour le Cambrien de la Méditerranée occidentale.

Néanmoins, soit pour des raisons de paléontologie pure, soit grâce à des observations stratigraphiques et surtout à l'étude des stratifications entrecroisées, d'autres auteurs se sont élevés contre cette manière de voir. Ce sont : Havre (1932), Minucci (1935), Cadisch (1938), Schwarzbach (1939-1952), Vardabasso (1940-1952).

Malgré ce revirement, j'ai pu constater au cours de l'excursion de la Société géologique italienne, magnifiquement conduite par S. Vardabasso en Sardaigne (avril 1952), que l'unanimité des géologues était loin d'être faite; aussi me semble-t-il utile de mettre en relief l'identité presque absolue qui m'est apparue entre le Cambrien de Sardaigne et celui de la Montagne Noire.

Ce fait est important puisque, dans cette dernière région, le poudingue de base du Cambrien sur l'Antécambrien d'une part, la succession quasi continue vers le Silurien et le Dévonien d'autre part, garantissent absolument la succession stratigraphique reconnue ([2]).

Les terrains antécambriens ne sont pas connus en Sardaigne et les plus anciens appartiennent à une formation gréso-schisteuse (arenarie) identique à celle dite « de Marcory » dans la Montagne Noire. Vers le haut, les grès verdâtres deviennent jaunâtres et piquetés de limonite (faciès « Pardailhan » de la Montagne Noire) en même temps qu'apparaissent de nombreux bancs ou larges passées calcaires (niveau « des alternances gréso-calcaires » de la Montagne Noire). Dans les deux régions se rencontrent à ce niveau des *Olenopsis*, ce qui daterait la formation du Géorgien supérieur vers le haut, donc, peut-être, du Géorgien inférieur vers le bas.

Puis se développe une puissante masse de calcaires où se localisent la plupart des grands gisements miniers de Sardaigne (calcare metallifero). Comme dans la Montagne

---

([1]) Bibliographie détaillée dans : IDA GOMASCHI, *I Fossili della Sardegna* (*Istituto per gli Studi Sardi*, Cagliari, 27 + 410 pages, 1949).

([2]) B. GÈZE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, 1949, p. 215.

Noire, la base est le plus souvent dolomitique, le sommet formé de marbres blancs; mais les variations constantes du « front de dolomitisation » ont beaucoup troublé les géologues sardes qui en avaient parfois conclu à l'existence de deux niveaux discordants, ce qui est manifestement erroné. Ces calcaires, à *Archaeocyathus* dans les deux régions, datent sans doute du Géorgien supérieur et de l'Acadien inférieur.

Le passage se fait ensuite régulièrement à des calcschistes et schistes calcarifères versicolores (blanchâtres, lie-de-vin, verdâtres, jaunâtres), puis à des schistes à nodules calcaires, le tout étonnamment identique en Sardaine et dans la Montagne Noire. Très fossilifère dans les deux régions (faune à *Paradoxides*, *Conocoryphe*, Cystoïdes, etc.), ces terrains appartiennent avec certitude à l'Acadien inférieur (partie supérieure) et surtout moyen.

Progressivement les schistes deviennent plus monotones et fins, avec quelques passées plus gréseuses, sans arriver, semble-t-il, à de véritables quartzites comme dans le versant méridional de la Montagne Noire. Il s'agit sans doute d'Acadién supérieur, mais la Sardaigne ne paraît pas plus fossilifère que la Montagne Noire pour ces niveaux et l'existence de Potsdamien ne paraît pas probable, l'individualité de cet étage restant d'ailleurs à démontrer dans toute la Méditerranée occidentale.

Cette interprétation de la série est valable dans l'Iglesiente au sens large (comprenant le Fluminese au Nord et le Sulcis au Sud), mais rien de semblable n'a été trouvé dans les autres parties paléozoïques de la Sardaigne. Il est néanmoins permis de se demander si le Cambrien sous un faciès différent ne pourrait pas exister dans les régions du Sud-Est (Barbagia, Quirra, Gerrei), peut-être même du Nord-Ouest (Nurra), où des schistes très puissants et le plus souvent azoïques, quoique datés par places de l'Ordovicien, occupent de larges espaces.

Une telle possibilité reste à envisager si l'on songe à la disparition relativement rapide du faciès calcaire au sein d'une grande série compréhensive schisto-gréseuse allant de l'Antécambrien à l'Ordovicien compris, dans le versant septentrional de la Montagne Noire, ainsi que dans les Cévennes méridionales ou dans les Pyrénées Orientales, toutes régions relativement proches de la Sardaigne.

Quoi qu'il en soit de cette dernière question, il demeure incontestable qu'il n'y a plus actuellement de problème statigraphique dans l'Iglesiente et que la série cambrienne de Sardaigne ne se différencie en rien de notable de celle des autres régions classiques.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des calcaires de Timhadit* (*Moyen-Atlas*). Note de MM. **Georges Choubert**, **Henri Salvan**, **Henri Termier** et Mme **Geneviève Termier**, présentée par M. Paul Fallot.

L'âge des calcaires roses de Timhadit a donné lieu malgré leur richesse en fossiles, à diverses interprétations. L. Gentil en fit du Jurassique (1916). En 1921, J. Savornin les datait de l'Éocène moyen [1]. En 1936, l'un de

---

[1] *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 322.

nous (H. T.) en s'appuyant sur l'avis autorisé de H. Douvillé qui avait étudié la faune de ces calcaires (*Nautilus* cf. *Forbesi*, *Ostrea multicostata*, *O. orientalis* et surtout *Cardita* cf. *Beaumonti*) [2] les attribuait au Danien. Cette attribution fut confirmée par J. Lambert qui assigna un âge crétacé supérieur à *Termieria Henrici*, forme nouvelle d'Échinide très abondante au sommet des couches de Timhadit [3]. Enfin J. Pia et J. Pfender après avoir étudié les Foraminifères et les algues de cette formation, ne purent se prononcer sur son niveau exact [4].

De nouvelles récoltes de fossiles menées parallèlement avec des études de détail (1949-1951) ont permis de reconnaître, parmi les ensembles peu significatifs connus jusqu'à présent, quelques espèces qui permettent de dater toute la série.

1° Dans les couches de base : *Odontaspis substriata* var. *Atlasi* Arambourg, espèce caractéristique du Thanétien-Yprésien des phosphates marocains (détermination de C. Arambourg).

2° Un peu plus haut : *Echinolampas Goujoni* Pomel, espèce connue dans l'Éocène tunisien (détermination de J. Roman).

3° Calcaire rose de Timhadit à pinces de Crabes, Nautiles, etc.

4° Niveau à silex à *Termieria Henrici*.

5° Couche à *Cardita Mokattamensis* Opp., forme du Lutétien supérieur (bartonienne en Égypte). Cette dernière espèce, ainsi que *O. Fryryi* S. Meunier (du Lutétien du Sénégal) se retrouvent dans les niveaux plus élevés par lesquels se termine la série marine de Timhadit.

Sur la rive droite de l'Oued Guigou, à l'Est de la bifurcation de la piste d'Ain Nokra, ce dernier niveau marin a fourni à l'un de nous (H. S., 1951) une faune très riche comprenant notamment : *Cardita Mokattamensis* Opp., *O. multicostata* Desh, *O. Fryryi* S. M., *Turitella trivigiana* V. de Regny, *T. subtrivigiana* Moret, *T. Marocana* Moret, *Pseudoliva Michelini* Coq, *Pleurotoma ingens* M. E., *Mesalia* cf. *carounensis* Cuvillier, *M.* cf. *Scotti* Rutsch, *Campanile* cf. *cornucopiæ*, etc., ainsi qu'un chevron dentaire de *Myliobatis Dixoni* Ag. Or cette faune est tout à fait caractéristique du Lutétien supérieur. Certaines formes citées (*C. Mokattamensis*, *Pleurotoma ingens* ainsi qu'un certain nombre d'espèces nouvelles) sont abondantes dans la « Dalle à Thersitées » de Louis-Gentil; d'autres dans le Lutétien de Tamdakht (zone sub-atlasique méridionale) et du J. Ouanina (zone sub-atlasique septentrionale); *C. cornucopiæ* est surtout Lutétien et Auversien [5].

---

(2) *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° **33**, **2**, 1939, p. 909-917.

(3) *Mém. Soc. Géol. Fr.*, nouv. série, n° **16**, 1931, p. 31.

(4) *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° **20**, 1932.

(5) G. Delpey, *Ann. Paléon.*, **29**, 1941-1942, p. 1-25.

Nous pouvons donc conclure que la *série de Timhadit proprement dite correspond à l'Éocène inférieur* (*Thanétien-Yprésien*). *Ses couches supérieures qui surmontent le niveau à* Termieria Henrici *sont lutétiennes.*

La base de la falaise éocène est masquée par des basaltes quaternaires à Timhadit. On peut néanmoins l'étudier dans le synclinal de Bou Angueur-J. Hayane, notamment à l'Est de la cluse du Foum Kheneg, où la série est transgressive sur le Domérien. Les couches inférieures (marnes noires et calcaires conglomératiques) ont fourni une faune abondante de dents de poissons (G. Ch. et G. Dubar, 1949) et en particulier *Corax pristodontus*, forme caractéristique du Maestrichtien-Danien, laquelle ne monte pas dans l'Éocène. Le synclinal de Bou Angueur est largement recouvert de laves quaternaires, aussi est-il parfois difficile de situer par rapport à la série type, les affleurements isolés entourés de champs basaltiques. C'est le cas de la petite carrière qui se trouve sur le flanc sud du synclinal à l'Ouest de la grande route Azrou-Midelt. Elle a fourni (G. Ch. et H. S., 1946) des *Clavator* parmi lesquels P. Jodot a pu reconnaître *Leucotænius Menchikoffi* Jod., forme de la Hammada de Bou Denib, dont l'âge est considéré comme Aquitanien.

La série marine du synclinal de Bou Angueur est surmontée au J. Hayane par des couches rouges contenant quelques niveaux de gypse et représentant sans doute l'Éocène supérieur. C'est également l'âge probable de la puissante série des gypses de Feleddi [6]. En effet, comme l'a démontré R. du Dresnay (1950), cette formation lagunaire repose à l'Est sur des calcaires de la série de Timhadit. La série de Feleddi se termine par des calcaires lacustres (J. Terselt) qui pourraient être oligocènes. De tels calcaires lacustres sont largement développés dans le synclinal d'Oudiksou.

L'âge des *Clavator* de Bou Angueur, qui se placent au-dessous de la formation rouge attribuable à l'Éocène supérieur, reste donc pour le moment une énigme. Nous croyons utile de signaler néanmoins leur présence, car c'est la première fois que l'on rencontre ces fossiles essentiellement sahariens au Nord du Haut-Atlas.

GÉOLOGIE. — *Présence du Burdigalien dans la région d'El Milia, au centre du Massif ancien de Petite Kabylie* (*Nord-Constantinois, Algérie*). Note de M. **Michel Durand Delga**, présentée par M. Paul Fallot.

Trois affleurements burdigaliens ont été découverts près d'El Milia. Leurs faciès et leurs faunes traduisent les conditions littorales de leurs dépôts. On peut y voir les vestiges des sédiments d'anciens bras de mer, ayant envahi d'étroites vallées déjà creusées dans le Massif de Petite Kabylie, dès la fin de l'Oligocène.

---

(6) H. Termier, *loc. cit.*, p. 924.

On ne connaissait jusqu'à présent, dans le domaine de la Petite Kabylie, entre les méridiens du Cap Cavallo et du Dj. Filfila, que deux secteurs où le Miocène ait été daté. Au Nord de ce domaine, d'une part, M. Roubault découvrit [1], dans la Kabylie de Collo, quelques affleurements gréseux qu'il rapporta au Burdigalien; J. Hilly, dans des recherches contemporaines des miennes, vient [2] d'en confirmer l'âge et d'en préciser l'extension. A l'extrême Ouest de la Petite Kabylie, d'autre part, on connaît depuis longtemps, près de Tamentout, un lambeau burdigalien. J'ai découvert trois nouveaux affleurements, qui présentent la particularité d'être situés en plein centre du massif kabyle.

Le premier affleurement est localisé sur la rive gauche de l'Oued-el-Kebir, près de la Mechtat Daressem, à 10 km au Sud-Sud-Ouest d'El Milia; il est de très petites dimensions. Ses couches reposent tantôt sur les micaschistes, tantôt sur l'Oligocène. Elles semblent toutefois plonger sous l'Oligocène, contre lequel, en réalité, elles sont appuyées. La série, épaisse de 40 m environ, comporte : à la base, des galets de grès oligocènes, mal roulés, emballés dans des marnes; au-dessus, des marnes gréseuses alternant avec des grès sableux, calcarifères. L'âge burdigalien de ces couches est bien établi. Les bancs gréseux ont fourni une faune assez abondante, déterminée par M. J. Roger, et qui comporte : *Chlamys Justiana*, *Chl.* du gr. *varia*, *Hinnites Brussoni*; *Turritella* sp. cf. *vermicularis*; des Huîtres, des Bryozoaires. Les bancs marneux ont livré pour leur part une microfaune burdigalienne, où M. J. Magné a reconnu : *Rotalia beccarii*, *Globigerinoides trilocularis*, *Globigerina concinna*, etc.

Le deuxième affleurement, lui aussi sur la rive gauche de l'Oued-el-Kebir, est situé autour de Bou-Kelela, à 3 km au Sud-Ouest d'El Milia : il mesure environ 6 km². Ce lambeau paraît reposer partout sur ou contre les assises oligocènes, sauf à l'Est, où il est en contact anormal avec une large bande de Trias diapir. La série miocène comporte : à la base, vers la Mechtat Derdechane, des marnes gris-noires, avec quelques très gros nodules de calcaire jaune; au sommet, des conglomérats, épais de plus de 100 m, et dont les éléments, plus ou moins roulés, de taille variable, sont empruntés en presque totalité à l'Oligocène gréseux. F. Ehrmann avait cartographié [3] cette dernière formation en l'assimilant, en dépit de sa position et de ses éléments constitutifs, aux « conglomérats de base du Numidien » (Oligocène p. p.). Ici, l'âge burdigalien n'est encore établi que pour les marnes de base, qui ont fourni une microfaune de cet étage, assez encroûtée,

---

(1) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 10, p. 181-182.

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1073.

(3) *Carte géologique au* 50 000e, *feuille d'El Milia*, 1928.

où J. Magné a reconnu : *Globigerinoides trilocularis*, *Globigerina altispira*, *Gl. concinna*, *Gl. helicina*, etc.

Le troisième affleurement est localisé près du village d'Arago, à 10 km environ au Sud-Est d'El Milia. Il comprend en réalité deux lambeaux, reposant l'un et l'autre sur l'Oligocène argilo-marneux. *Le lambeau oriental*, recoupé par l'Oued-bou-Siaba (*alias* Oued Kef-el-Rhoul) est essentiellement constitué de sables calcareux roux, à peine consolidés, et à stratification souvent entrecroisée. Des galets d'Oligocène, surtout de grès « numidiens », s'y trouvent fréquemment incorporés, souvent vers la base de la formation (cote 236). La faune recueillie dans les sables n'est guère caractéristique. Elle comprend (J. Roger) : des Pectinidés (*Chlamys* sp. du gr. *opercularis*, *Pecten* sp. du gr. *arcuatus*, etc.), des Huîtres, des Oursins (Scutellidés ?) des Bryozoaires (*Celleporidæ*). *Le lambeau occidental*, tout proche du premier, se compose de marnes noires, à gros nodules de calcaires jaunes et qui ont fourni une microfaune burdigalienne (*Globigerinoides trilocularis*, *Globigerina bulloides*, *Gl. concinna*, *Gl. helicina*, *Plectofrondicularia* cf. *miocenica*, etc. ; dét. J. Magné). Ces marnes semblent représenter l'équivalent latéral de la base du Miocène sableux du lambeau oriental.

Conclusions. — 1° *L'âge* de ces formations est nécessairement post-oligocène, puisqu'elles contiennent, remaniés, des éléments d'âge certainement oligocène (et même d'Oligocène élevé, comme les grès « numidiens »). L'attribution au Burdigalien est prouvée paléontologiquement dans la plupart des cas.

2° *Le faciès* de ces assises est très constamment néritique et en général grossier. Le caractère littoral en est encore souligné par la stratification entrecroisée et la nature des associations fauniques.

3° *La situation topographique* des lambeaux miocènes est remarquable. Les deux premiers, les plus occidentaux, sont sur la rive gauche de l'Oued-el-Kebir ; le sommet du Burdigalien se trouve entre 250 et 500 m au-dessus de l'actuel cours du fleuve, et en contre-bas des reliefs voisins, dont l'altitude dépasse 1000 m. Les lambeaux d'Arago, de leur côté, se placent presque au fond de la vallée de l'Oued-bou-Siaba. Autour de ces affleurements, *les territoires montagneux ne portent aucun témoin miocène*. Cette absence n'est pas attribuable aux effets d'une tectonique post-burdigalienne : celle-ci, très faible dans la « zone kabyle », a seulement relevé en bloc la partie sud du socle ancien. Il apparaît ainsi que ces dépôts burdigaliens sont les derniers vestiges de l'ancienne extension de bras de mer étroits, situés sur l'emplacement des actuelles vallées.

Le puissant mouvement épirogénique qui a exondé la plus grande partie de la Berbérie, vers la fin de l'Oligocène, fut suivi du creusement de certaines vallées de Petite Kabylie, avant le Miocène. La transgression du

Burdigalien a ensuite emprunté ces vallées, ainsi converties en rias, comme en ont décrites Ficheur en Grande Kabylie et R. Laffitte dans l'Aurès.

4° *En résumé*, outre les « lèches » littorales miocènes que J. Hilly vient de décrire ([2]) dans les sahels de Collo et du Cap de Fer (Massif de l'Edough), il apparaît que la transgression de la mer burdigalienne a envahi par d'étroits chenaux, atteignant plus de 50 km de développement, les parties les plus centrales de la Petite Kabylie. Il convient donc de modifier profondément les schémas paléogéographiques classiques qui, tous, admettaient l'émersion totale, à l'aurore des temps miocènes, de l'Atlas tellien littoral de l'Algérie orientale.

GÉOLOGIE. — *Complément à deux Notes sur la tectogénèse alpine.* Note (*) de M. **André Amstutz**, présentée par M. Paul Fourmarier.

Dans l'embryotectonique qui se dégage de ce que j'ai noté dans ces pages-ci (5 et 12 mai dernier), la zone Mont-Rose-Grand-Paradis n'a évidemment rien d'une Nappe. Elle n'est qu'un vaste synclinorium, formé en deux temps par des subductions (déversements Saint-Bernard d'abord, Sesia ensuite), puis soulevé et bombé dans sa forme actuelle ([1]). La notion de nappe cinquième est ainsi écartée, et ceci rend naturellement hommage à la justesse des vues de Franchi et Novarese, qui ont tant fait avancer la géologie alpine par leur magnifique travail cartographique et qui sentaient bien qu'il fallait s'opposer à cet ultranappisme.

(*) Séance du 12 mai 1952.

([1]) Les subductions qui sont à mon sens la cause première des nappes et autres recouvrements envisagés dans ces pages-ci, impliquent naturellement : 1° des étirements très accentués dans les masses sous-jacentes à la surface principale de cisaillement; 2° des poussées constituant en même temps la réaction dans les masses sus-jacentes, avec plissements et imbrications; 3° des écoulements subséquents dans les dépressions créées par ces subductions à l'avant des poussées précédentes.

Ce mécanisme me paraît s'être répété plusieurs fois durant la seconde phase tectogène, en constituant chaque fois une nouvelle juxtaposition de déformations et de soulèvement, et en reliant ainsi pour chaque zone la phase orogène s. str. à la seconde phase tectogène; un amortissement graduel se faisant naturellement de la zone Sesia à l'avant-pays, jusqu'au socle du Jura inclusivement. Graphiquement, j'indiquerai bientôt ce qui me paraît devoir être particulièrement distingué dans cette série de mouvements et dans les justapositions successives qui se sont ainsi faites au cours du tertiaire, mais en attendant remarquons, parmi d'autres faits, que : les plissements modérés et tardifs du Jura, les plissements de l'helvétique postérieurs à l'écoulement des nappes préalpines, les distensions dans l'helvétique des grès de Taveyanne lors d'une sous-phase priabonienne créant des subductions et un soulèvement dans le pennique, la limitation de la nappe de la Dent-Blanche et de l'arc des Préalpes romandes aux abords de la ligne Borgosesia-Thoune, etc. sont bien en accord avec ce qui précède.

Pour la zone dite des racines, tout ce qu'il y a d'arbitraire et d'imaginaire non seulement dans la juxtaposition, mais aussi dans le renversement de ces six racines penniques « groupées et serrées avec tant d'ingéniosité les unes contre les autres » me paraît n'avoir que trop duré. Par une série de schémas embryotectoniques, je m'attacherai donc bientôt à faire ressortir graphiquement les structures et la genèse que j'ai envisagées dans ma Note du 12 mai dernier.

La culmination que constitue le massif Aar-Gothard, elle, s'insère fort bien dans la conception nouvelle qu'indiquent sommairement ces quelques pages, si on la considère comme alpine et non comme un môle-obstacle contre lequel auraient buté les nappes penniques venues de la « zone des racines ». Il est plus que probable, en effet, que les courants subcrustaux dirigés vers l'avant-pays ont duré plus longtemps sous le segment Ossola-Tessin que sous les segments contigus (l'inversion des courants entre l'avant-pays et le géosynclinal, dont dérive selon Rittmann la tectogénèse, paraissant avoir été ici relativement faible), et il en est vraisemblablement résulté sous ce tronçon une translation NS de parties inférieures du géosynclinal, qui a naturellement dû provoquer une participation particulièrement accentuée de l'avant-pays au soulèvement final, et créer comme conséquence ce massif hercynien Aar-Gothard dans son état de culmination actuel.

Cette culmination longitudinale s'enchaîne donc d'une manière simple et logique à la surrection tardive du synclinorium transversal Ossola-Tessin, et elle se comprend bien aussi par rapport à la disposition inverse du segment contigu : ensellement Aar-Mont-Blanc en regard de la culmination normale Mont-Rose, où un tel déplacement de racines sialiques n'a évidemment pas eu lieu. Les décalages (dans le temps et dans l'espace) que nous avons considérés plus haut entre le segment Ossola-Tessin et les segments valaisan ou grison, prennent ainsi d'autant plus de signification.

Remarquons d'ailleurs qu'il y a plein accord entre ce qui précède et la convexité vers le Nord que présente la zone d'Ivrée entre Biella et le lac de Côme. Et remarquons également qu'entre les intrusions de Traversella et de Biella, et celles de San Fedelino et du Berguell, il n'y a pas eu d'intrusions granitiques ou dioritiques post-alpines sur les arrières de la zone Ossola-Tessin, tandis qu'il s'en est probablement fait à l'intérieur de cette zone. N'est-ce pas dû, quant aux segments valaisan et grison, aux subductions de la seconde phase tectogène, qui ont vraisemblablement entraîné du côté de l'arrière-pays certains magmas anatectiques formés pendant cette phase au dessous de la zone Mont-Rose surtout, et qui leur ont ainsi permis de monter dans la zone Sesia durant l'orogénèse s. str. (2e paragraphe de la 1re Note), tandis que les magmas du segment Ossola-Tessin, n'ayant pas subi un tel déplacement, n'ont pu monter que plus près

des régions médianes du géosynclinal ? Et n'est-ce pas là un argument de plus pour le bien-fondé de la conception embryotectonique et structurale que je communique ici aux géologues alpins ?

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les anomalies de Péchelbronn.* Note de M. **Georges Claude**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Dans une Note présentée le 21 janvier 1952 par M. E. de Margerie, j'ai proposé une explication des anomalies thermiques et gravimétriques de la région de Péchelbronn : A une certaine profondeur existerait une couche sédimentaire légère dont les pores et autres cavités seraient pleins d'eau à 200-250° venue des profondeurs, couche surmontée d'un revêtement infranchissable à l'eau.

Devant certaines objections, j'ai pensé à une variante possible de cette explication, encore basée sur une remontée d'eau des profondeurs, non plus liquide, mais à l'état de vapeur : l'eau descendante, au lieu de s'arrêter vers le niveau de sa température critique, le dépasserait notablement. Elle se transformerait donc en vapeur quelle que soit la pression. Elle remonterait alors sous cette forme, par des chemins portés au cours des âges à sa température jusqu'à la barrière qu'a pu créer à l'origine l'eau liquéfiée au voisinage de la température critique, en refoulant par sa pression l'argile préexistante ou résultant de son action.

Ainsi seraient réalisées, pour des raisons sans doute fort différentes, des conditions voisines de celles de Larderello, où l'on n'extrait du sol que de la vapeur sous pression.

Évidemment, cette couche à 360-400° serait plus profonde que celle à 200-250° de la première explication. D'après ce qu'on connaît du sous-sol de Péchelbronn, sa profondeur au point le plus favorable serait de l'ordre de — 4 000 m.

Si l'une des deux explications ci-dessus était exacte, un simple sondage pétrolifère pratiqué en ce point rencontrerait donc, soit vers — 2 500 à — 3 000 m l'eau à 200-250° présumée abondante de la première explication, soit vers — 4 000 m la vapeur à haute pression de la seconde partout présente dans les pores du sous-sol.

Les appareils permettant un tel forage existent en France, et quelques puits de cette profondeur y ont déjà été forés, mais en vue de la recherche du pétrole et dans des sous-sols à gradient thermique normal; dans la région de Péchelbronn, c'est à peine si deux ou trois forages atteignent — 2 000 m.

Il serait donc facile, peu coûteux et, sans doute, du plus haut intérêt, de réaliser le forage ci-dessus. Car, en dehors même de toute hypothèse,

on peut penser que le fait de pénétrer jusqu'à 400° dans un sous-sol aussi intéressant donnerait des résultats très importants, soit au point de vue de nos idées sur la genèse du pétrole, pour ne pas parler de la découverte possible de nouvelles zones productives, soit pour l'étude encore si peu avancée des conditions de la conquête industrielle de la chaleur terrestre. On sait, en effet, combien le point de vue thermique a été négligé dans les recherches ou les exploitations pétrolifères.

Et pourtant, c'est avec acuité que l'insuffisance des forces hydrauliques et l'étale, dès à présent en vue, de la houille et du pétrole posent, surtout en France, le problème de la conquête de nouvelles sources d'énergie capables de suivre la cadence du développement industriel. Si l'énergie thermique des mers, grâce aux usines flottantes, que M. Caquot suggère de supporter par des *icebergs artificiels*, peut subvenir dès qu'on le voudra aux besoins des régions tropicales, il n'est guère *actuellement* de remède pour nos pays d'Europe, sauf réalisation de stations marémotrices énormes, que l'utilisation intense de la chaleur terrestre. A cet égard, la réussite de Péchelbronn serait le plus heureux des démarrages, tout en n'étant encore qu'un modeste départ.

Il serait désirable que soit réalisé prochainement à Péchelbronn un forage, poussé jusqu'à 400° en y exécutant tous les essais nécessités par ce nouveau point de vue.

A ma connaissance, nulle part jusqu'à présent de telles études n'ont été entreprises.

PALÉONTOLOGIE. — *Découvertes d'ovicelles chez* Ceriopora tumulifera *C. et L. dans les faluns de Soulanger (Maine-et-Loire)*. Note de M. **Pierre Balavoine**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le genre *Ceriopora*, créé en 1827 par G. A. Goldfuss, dont le génotype *Ceriopora micropora* Goldf. a été pris, en 1830, par M. M.-D. de Blainville, fut défini par A. d'Orbigny en 1854 et refiguré en 1851 par Von Hagenow.

Ce genre discuté et circonscrit par J. W. Gregory en 1909 [1] est basé sur l'aspect zoarial externe et interne.

En 1926, F. Canu et R. S. Bassler [2] en donnent la définition suivante :

« In *Ceriopora*, the colonies are unilamellar, more or less massive, or lobed. and formed of cylindrical tubes without peristome and with peripherical gemmation; in *Reptomulticava*, the zoaria are unilamellar. »

---

(1) *The Cretaceous Bryozoa in the British Museum*, 2, 1909, p. 156-158.

(2) *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 67, 1926, p. 19.

Elle fut reprise en 1934 par F. Canu et G. Lecointre ([3]) et, en 1949, E. Buge étudia ce genre à l'aide des rayons X ([4]).

Les *Ceriopora* ne possèdent qu'une seule sorte de zoecie; bien qu'ils se différencient des *Heteropora* qui en ont deux, ils sont classés dans la famille des *Heteroporidæ*, en l'absence d'ovicelles et d'après leur structure zoariale ([5]).

Celle-ci fut démembrée en un certain nombre de genres qui furent répartis dans d'autres familles, une fois leurs ovicelles connus.

A la suite des travaux de F. Canu et R. S. Bassler ([6]), les ovicelles des Bryozoaires sont devenus un important caractère de classification, surtout les cyclostomes par leur complexité zoariale et la rareté de leurs ovicelles mise en lumière en 1893 par S. F. Harmer ([7]) :

« Un grand embryon primaire donne naissance, par fissiparité successive, à un grand nombre de larves. »

A la suite de nouvelles recherches dans les faluns de Soulanger, récemment étudiés, j'ai récolté deux exemplaires de *Ceriopora tumulifera* C. et L. ovicellés.

En réunissant les études de Canu et Lecointre ([8]) et mes propres recherches, on peut établir la diagnose suivante :

Le zoarium est massif, globuleux, mamelonné, bien conservé, mesurant 1 à 6 cm de diamètre; dès le jeune âge, il se forme deux à trois lamelles enveloppantes dont les tubes sont différemment orientés; ils s'accroissent ensuite en lignées verticales partant dans toutes les directions.

Les orifices sont hexagonaux, adjacents, à parois communes très épaisses intérieurement et tapissées de spinules calcaires. Il existe des diaphragmes se développant à toutes les hauteurs et finement perforés.

Les zoécies des mamelons sont toujours plus petites que les orifices environnants; bien développé et bien conservé, l'orifice zoécial est placé au fond d'un petit entonnoir limité extérieurement par un hexagone disparaissant à la moindre usure.

Ces orifices, plus petits sur les mamelons, sont provoqués par un diaphragme presque superficiel plus ou moins perforé, visible en coupe.

Lorsque le capitulum lisse et plan est détruit, les ovicelles, constitués par des rigoles digitées, disposées en étoile, se forment à la place des mamelons zoéciaux qui se creusent en une cavité incubatrice, tapissée

---

([3]) *Mém. Soc. Géol. Fr.*, 9, n° 4 1934, p. 200.

([4]) *Bull. Mus.*, 1949, p. 162, pl. I.

([5]) *Fossilium Catalogus*, Bryozoa, 1934.

([6]) *Bull. U. S. Nat. Mus.*, n° 106, 1920; *Proc. U. S. Nat. Mus.*, n° 61, 1922; n° 67, 1926.

([7]) *Quater. J. Microsc. Sc.*, part. 2, 1893, p. 169.

([8]) *Loc. cit.*, p. 203-204.

intérieurement par un épithèque calcaire lisse; le centre de ces rigoles, en forme d'entonnoir, se trouve au centre des ovicelles étoilés.

Le genre de structure le plus voisin est celui de *Corymbopora Menardi* d'Orb., dont l'ovicelle a été étudié et figuré en 1917 par F. Canu [9].

Cet ovicelle diffère de *C. tumulifera* par ses rigoles digitées en général au nombre de trois; le centre de l'ovicelle est excentrique et distal.

Le zoarium de *Corymbopora Menardi* d'Orb. est érigé, branchu; le capitulum plan et lisse se trouve à l'extrémité des branches zoariales clavulées. Les frondes sont décorées de sulcis longitudinaux réguliers et profonds, au fond desquels sont disposés des pores correspondant aux tubes.

Bien que le zoarium de *C. Menardi* soit très différent de *C. tumulifera*, c'est encore par son ovicelle que cette dernière espèce s'en rapproche le plus. Elle est aussi très différente de la famille des *Heteroporidæ*, si bien étudiée par F. Borg [10], en particulier *H. pelliculata* Waters : dans cette espèce, les tubes traversent l'ovicelle en forme de pustule allongée, comme dans les *Tretocycloeciidæ*.

Mesures micrométriques. — Zoécies : 0,14-0,18 mm; diamètre maximum d'un grand ovicelle : 4,80 mm; minimum : 4 mm; longueur des rigoles digitées : 0,80-1,40 mm; diamètre des deux zoaria : 15 et 18 mm.

En conclusion, je propose de reprendre la famille des *Cerioporidæ* créée par Henning en 1894 et de la placer à côté de celle des *Corymboporidæ*.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur la structure fine de quelques coccolithes fossiles observées au microscope électronique. Signification morphogénétique et application à la systématique.* Note (*) de MM. **Georges Deflandre** et **Charles Fert**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'aspect anguleux, irrégulier, des perforations du fond criblé de certaines coccolithes fossiles semble être en rapport avec la nature cristalline du calcaire constitutif, dont les particules élémentaires orientées (d'après l'examen en lumière polarisée) n'ont pu être encore distinguées objectivement. La constance des caractères de diverses coccolithes permet d'inaugurer une systématique reposant sur l'observation au microscope électronique.

L'extraordinaire finesse et la grande variété des structures des micro-organismes siliceux (en particulier des Diatomées) ont motivé dès l'origine et favorisé par la suite leur étude au microscope électronique. Parmi les organismes calcaires, seuls certaines coccolithes ont une taille assez exiguë

(9) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (4), 18, 1917, p. 349, pl. XI, *fig.* 1-2.

(10) *Rev. Recent Heteroporidæ, Zool. bidrag fran Uppsala*, Bd 14, 1933, pl. 3-4.

(*) Séance du 12 mai 1952.

pour justifier leur examen avec cet appareil. Des premiers résultats obtenus depuis plusieurs mois ([1]) nous extrayons quelques faits saillants qui démontrent déjà l'intérêt de telles recherches, sur lesquelles l'attention a d'ailleurs été attirée ([2]).

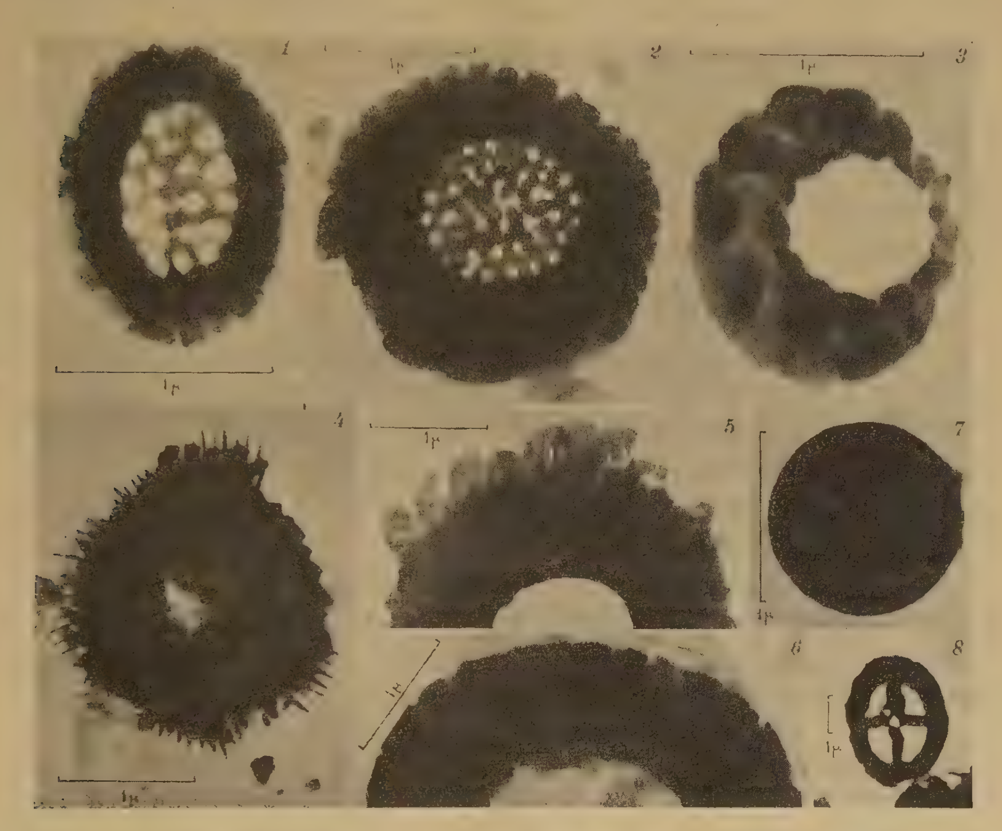


Fig. 1 à 8. — *Électromicrographies de coccolithes fossiles.* — 1, *Discolithus dupouyi* cent. nov., × 28 000; 2, *Discolithus oculus-electrae* cent. nov., × 19 600; 3, *Cyclolithus imbricatus* cent. nov., × 30 800; 4, *Discolithus spinosus* cent. nov., × 17 500; 5, *Cf. Tremalithus* sp., × 15 400; 6, *Cf. Tremalithus* sp. × 17 500; 7, *Calcidiscus obscurus* cent. nov., × 22 400; 8, *Discolithus crux* cent. nov., × 4 900. Marne lutétienne de Donzacq, Landes.

A. Le fond criblé de plusieurs discolithes (en écuelle), de 1,4 à 2 μ de long, montre des perforations irrégulières, *anguleuses*, *polygonales*, d'allure très particulière et de taille variant entre 400 et 2 000 Å environ (*fig.* 1 et 2). Le microscope électronique n'avait révélé, chez des coccolithes 5 à 10 *fois plus grandes*, que des structures à perforations *apparemment arrondies*, de 2 000

([1]) A notre connaissance, il n'a pas encore été publié d'électromicrographies de coccolithes. E. Kamptner (*Oest. Acad. Wiss. Anz.*, 1950, p. 154) a mentionné une seule observations; T. Braarud (*in litt.*) a annoncé à l'un de nous la prochaine publication (in *Nature*, London) de résultats relatifs à des formes vivantes.

([2]) G. Deflandre, *Coccolithophoridés*, in *Traité de Zoologie* de P.-P. Grassé; 1, fasc. 1, p. 469, Paris, Masson et C[ie], 1952.

à 4500 Å environ. Cette observation est très significative quant aux facultés morphogénétiques comparées de la silice et du calcaire. Elle permet d'aborder sous un angle nouveau un problème déjà énoncé par l'un de nous ([3]), concernant la finesse relative des structures des sécrétats cellulaires calcaires (cristallins) et siliceux (amorphes).

B. Nous n'avons pas encore de résultat décisif quant au problème de la disposition des particules élémentaires de carbonate de calcium, conditionnant leurs propriétés optiques décelées en lumière polarisée ([4]). Des zones partiellement transparentes au faisceau d'électrons semblent souvent presque homogènes (*fig.* 1 et 2). Nous hésitons à homologuer aux « micelles » à disposition radiale évoquées par E. Kamptner (*loc. cit.*), les structures visibles sur le bord partiellement corrodé du spécimen de la figure 5, ou encore les curieux bâtonnets rayonnants (épais de 100 à 400 Å) du spécimen de la figure 4, probablement aussi corrodé. Maintes images, malgré une certaine transparence (*fig.* 3 et 6) ne laissent point supposer l'existence de particules orientées : la détection de celles-ci ne relève peut-être pas du domaine de la microscopie électronique par transmission.

C. L'observation répétée de coccolithes d'aspect et de taille relativement constants, incite à considérer celles-ci comme des entités systématiques définissables, et, par conséquent, à instaurer une nomenclature reposant sur des caractères pouvant n'être perçus qu'au microscope électronique ([5]). C'est sans doute la première fois que des êtres organisés (ou leurs parties) reçoivent un nom créé dans de telles conditions.

CHIMIE BIOLOGIQUE VÉGÉTALE. — *Sur la répartition du lithium chez les Phanérogames.* Note de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Jusqu'en 1943 nous ne savions que très peu de choses sur la présence du lithium chez les végétaux. Neuf publications avaient bien été faites ([1]), mais, si l'on excepte le travail de Steinkoenig et Miller qui portait sur 28 échantillons analysés au moyen d'une méthode semi-quantitative ([2]), elles ne concernaient que très peu de plantes et n'indiquaient pratiquement pas de données quantitatives.

([3]) G. Deflandre, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 917.

([4]) G. Deflandre, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1156.

([5]) Dans le cadre, bien entendu, de la Systématique purement morphologique appliquée déjà dans le *Traité de Zoologie* (*loc. cit. supra*).

([1]) Bibliographie in ([3]).

([2]) *U. S. Dept. Ag. Bull.*, 600, 1917.

Ayant eu en 1943 ([3]) l'occasion d'analyser, avec une méthode chimico-spectrographique très fidèle et très sensible, mise spécialement au point à cette occasion ([4]), 54 échantillons végétaux, il avait été possible de confirmer et d'étendre la notion de la présence constante du lithium dans le règne végétal. La première démonstration d'un rôle physiologique éventuel de cet élément fut donnée en 1949 ([5]) à propos d'une étude sur la diffusion du lithium dans les graines. Quoiqu'il s'agissait d'une étude préalable, ne portant que sur 46 échantillons, le choix de cinq familles étudiées plus spécialement montrait nettement que les groupes végétaux se différencient entre eux par des teneurs moyennes très variables d'une famille à l'autre. Un tel fait, laissant prévoir des différences physiologiques vis-à-vis des besoins en lithium présentait un intérêt évident pour l'agriculteur.

Les végétaux, tirant du sol le lithium qu'ils renferment, il était certain que seule une étude statistique portant sur de nombreuses familles récoltées dans diverses régions de la France et, en cas d'anomalies, sur de nombreux échantillons d'une même famille, récoltés sur des sols différents, pouvait permettre d'infirmer ou de confirmer la notion amorcée par l'étude des graines, complétant ainsi le problème statique qu'il est préférable de résoudre avant d'aborder le problème dynamique.

Mettant à profit les échantillons récoltés pour l'étude du rubidium faite avec Gabriel Bertrand, il a été possible d'analyser 550 nouveaux échantillons de végétaux supérieurs appartenant à 68 familles les plus représentatives de la flore française. Ces échantillons récoltés sur une période de près de dix ans, dans toute la France et sur des terrains très variés reflètent de ce fait assez bien la teneur moyenne de la flore herbacée française. Pour 16 familles plus importantes, le nombre d'échantillons de chacune d'elles a été plus nombreux, en relation avec l'importance qu'elles ont effectivement; c'est ainsi par exemple que 68 composées ont été analysées ([6]).

L'étude statistique de chaque groupe montre des teneurs exceptionnelles évidentes, qui peuvent provenir soit d'une variation individuelle telle que celle que l'on rencontre par exemple pour le vanadium avec *Amanita muscaria* ([7]), ou bien du fait que la plante considérée avait poussé sur un sol riche en lithium, comme il en a été signalé par exemple en Limagne ([8]). Pour éviter toute erreur possible, ces cas ont été éliminés de la présente étude.

Les moyennes trouvées : 0,86 mg de Li par K sec pour les Monocotylédones

---

([3]) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 707.

([4]) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Mikrochemie*, 36, 37, 1951, p. 1004.

([5]) D. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 5.

([6]) Des détails plus nombreux paraîtront dans une autre publication.

([7]) D. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 194.

([8]) TRUCHOT, *Comptes rendus*, 78, 1874, p. 1022 et D. BERTRAND, *ibid.*, 22, 1947, p. 952.

et 1,52 mg pour les Dicotylédones sont plus faibles que celles que j'avais antérieurement publiées ([5]); mais le fait s'explique assez facilement; le hasard ayant fait récolter lors de la première étude une majorité de plantes riches en lithium.

Ce qui est particulièrement intéressant, c'est la constatation qu'un certain nombre de familles ont des teneurs systématiquement pauvres et d'autres systématiquement riches, ces différences se confirmant lorsque les échantillons de ces familles à teneurs exceptionnelles ont poussé sur un même terrain, indiquant de la façon la plus nette l'intervention d'une action physiologique et non une simple absorption passive.

Familles à teneurs exceptionnelles. (Teneurs moyennes en mg/K.)

Familles pauvres.			Familles riches.		
Papilionacées	(42).........	0,77	Caryophyllées	(43).........	2,18
Rosacées	(23).........	0,82	Boraginées	(11).........	1,80
Ombellifères	(22).........	0,83	Solanées	(12).........	7,96
Rubiacées	(7).........	0,61	Salsolacées	(14).........	3,80
Labiées	(43).........	1,07			
Plantaginées	(9).........	0,47			
Liliacées	(8).........	0,86			
Graminées	(49).........	0,83			

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'échantillons analysés.

Les Graminées et les Liliacées ont une teneur moyenne de 0,83 mg de Li par K sec très voisine de la teneur moyenne des autres Monocotylédones étudiées, soit pour 13 familles. Si donc les Céréales peuvent se contenter d'une terre pauvre en lithium, il n'en n'est pas de même pour d'autres végétaux d'intérêt agricole comme l'Épinard et la Pomme de terre. D'autres, comme le Trèfle, restant d'une teneur moyenne, ont par suite des besoins moins élevés.

PÉDOLOGIE. — *Formation d'un minéral argileux par altération expérimentale d'un gabbro.* Note de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Pierre Birot** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans le cadre d'une série d'expériences ([1]) ayant pour but d'élucider le mode de décomposition des roches cristallines, des échantillons non broyés d'un gabbro du Palatinat à augite pigeonitique et olivine se sont décomposés en donnant un produit riche en particules fines. Le traitement appliqué pendant six mois comportait une immersion quotidienne pendant 12 h dans l'eau distillée ou dans une solution de carbonate de

([1]) P. Birot, *Revue de Géomorphologie dynamique*, 1950.

sodium à 2 °/₀₀, à la température du laboratoire (environ 20°) suivi d'un séchage pendant 12 h à l'étuve à 80°. Dans une seconde série d'essais, l'eau distillée était remplacée par une solution saturée de sulfate de soude. Ces deux traitements ont d'ailleurs donné les mêmes résultats, mais avec une marche plus rapide avec le second peut-être attribuable à un effet de « salzsprengung ». Avec l'eau distillée huit fragments d'un poids total de 740 g ont donné 7 g de produits fins, tandis qu'avec le sulfate de soude il s'est formé avec sept morceaux pesant ensemble 278 g, 17 g d'éléments fins. Le gabbro résiduel profondément altéré s'effritait sous le choc.

L'examen microscopique de la roche traitée montre que les feldspaths sont plus ou moins séricitisés alors que l'augite a presque complètement disparu.

Il a été possible d'isoler par sédimentation à partir des éléments détritiques une petite quantité de particules inférieures à 2 μ. L'aspect de la suspension et des dépôts qui en proviennent est celui d'un matériel argileux. L'examen aux rayons X a permis de constater qu'il était essentiellement constitué par un minéral de la famille de la montmorillonite, probablement la saponite. En effet, le diagramme du produit chauffé à 500° et celui de la substance imprégnée de glycérine présentaient une variation de l'équidistance principale de 10 à 17,5 Å caractéristique de ces minéraux [2].

Il semble donc que la transformation qui se manifeste par l'apparition de produits aréniformes n'est que la conséquence d'un processus chimique qui aboutit à la genèse de nouveaux minéraux.

Cependant, il convient de signaler que nous avons observé dans une plaque mince de gabbro non traité des traces évidentes d'altération. D'une part, les feldspaths présentent une amorce de séricitisation et d'autre part, quelques petites plages brunes au contact du pyroxène pourraient être déjà de la saponite. Bien que la quantité de ce constituant paraisse très inférieure à celle obtenue au cours de l'expérience, en l'absence d'une mesure suffisamment précise, on ne peut pas être certain de la genèse de la saponite au cours de l'essai quoiqu'elle soit très probable.

Une preuve supplémentaire de ce fait nous est fournie par les courbes de thermobalance du produit initial et des différentes fractions de la roche altérée expérimentalement. La perte de poids à 250° passe de 0,5 % avec le produit initial à 6,5 % avec le sable.

A 700°, les quantités d'eau perdues sont respectivement de 2 et de 11 %, ce qui traduit bien l'hydratation du matériel au cours de l'expérience.

Par ailleurs, A. Lacroix [3] a signalé dans divers gabbros de petites

---

([2]) S. Caillère et S. Hénin, *Clay Minéral Bull.*, n° 5, 1949, p. 138-144.

([3]) *Minéralogie de la France et de ses Colonies*, Paris, 1893-1895, 1, p. 446.

plages de bowlingite (saponite). Le phénomène que nous avons observé semble se produire également dans le milieu naturel.

Pendant une période de deux années, de nombreuses roches (granites, granulites, foyaite, dissogénite) et divers minéraux (hypersthène, labrador, anorthite) ont été traités de la même manière que le gabbro, mais s'ils se sont parfois arénisés, ils n'ont jamais donné d'argile. La différence entre le comportement de ces matériaux fait apparaître clairement que le résultat obtenu avec le gabbro est dû à l'attaque de la pigeonite, ce que confirme l'examen microscopique de l'échantillon après 15 jours d'expérience.

Le traitement de ce pyroxène a permis d'obtenir des éléments argileux qui n'ont pu être identifiés par leur diagramme de rayons X. Cependant ce minéral, sans doute parce qu'il ne possédait pas la porosité du gabbro, s'est disloqué beaucoup moins rapidement.

En conclusion, par une série d'humectations et de dessiccations, il a été possible de provoquer la dislocation d'un gabbro. Les produits détritiques obtenus contiennent un minéral de la famille de la montmorillonite très probablement formé au cours de l'altération à partir des éléments chimiques de la pigeonite.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE — *Une variation transmissible du bourgeonnement de* Chlorhydra viridis. Note de M. **Paul Brien**, présentée par M. Maurice Caullery.

On connaît, chez les végétaux, des « mutations de bourgeons », ou « mutations de rameaux », qui n'atteignent point la plante entière. Les horticulteurs les appellent *sports*. De pareilles mutations somatiques ne sont pas signalées parmi les animaux, alors qu'on y observe pourtant des cas de polymorphisme de bourgeons. Or, la forme gonozoïde, parmi les blastozoïdes des Hydroïdes, transmet par voie asexuée, lorsqu'elle bourgeonne, les particularités structurales qui en font une méduse. Une variation dans le comportement de l'Hydre verte, observée en nos élevages, en est peut-être un autre exemple.

Dix individus de *Chlorhydra viridis*, *nés par bourgeonnement*, ont été placés, en phase sexuelle, dans de l'eau à 10°, afin de vérifier l'inhibition exercée par les températures basses sur la gamétogénèse [1] *b*. Dans de telles conditions, lorsqu'ils sont nourris, ces blastozoïdes bourgeonnent d'une façon typique. L'un d'entre eux manifesta brusquement, après un mois de séjour en eau froide, la stolonisation pédonculaire. Il fut isolé pour être la souche d'une lignée dont tous les individus sont atteints de la même particularité.

Dans cette lignée, le pédoncule du polype est épais et puissant; il s'allonge régulièrement, alors que le pédoncule d'une Hydre normale présente, au

contraire, la régression au niveau de la sole d'adhésion ([1]) *a*, ([1]) *b*. Il devient d'un vert intense, se boudine et acquiert la taille de la colonne gastrique. A ce moment, une enflure annulaire de l'ectoderme y démarque une moitié proximale et une moitié distale. La première, d'un vert plus léger, représente le pédoncule proprement dit, la seconde, d'un vert sombre, constitue le stolon. L'enflure annulaire sécrète un mucus abondant; elle est le siège d'un étranglement qui sépare deux soles adhésives nouvellement formées, l'une qui appartiendra au pédoncule de l'Hydre, l'autre qui représentera l'extrémité antérieure du stolon. Le stolon se détache et possède donc, à chacun de ses bouts, une sole adhésive à sécrétion muqueuse. Le pédoncule de l'Hydre, après cette amputation, s'allonge à nouveau, forme un deuxième stolon. Le phénomène se répète. Après chaque période de croissance pédonculaire, la strobilisation stoloniale se produit. L'abondance de mucus, au niveau de l'étranglement, a parfois pour effet de retarder la libération des stolons. Le pédoncule se prolonge alors par une chaîne de 2 à 3 stolons.

Détaché, le stolon a une longueur de 2 à 3 mm. Il adhère au fond du cristallisoir par ses deux extrémités pourvues chacune d'une sole pédieuse, il prend ainsi la forme d'une anse plus ou moins accentuée. Au sommet de cette anse, qui correspond au milieu du stolon, apparaît un bourgeon. Celui-ci se développe en une Hydre selon les processus normaux de la blastogénèse ([1]) *a*, ([1]) *b*. Toutefois, la jeune Hydre, au lieu de se pincer à sa base pour se détacher de sa souche, incorpore le stolon dont elle provient. Elle se dresse ainsi sur un pédoncule bifurqué et adhère au support par deux soles adhésives.

Dans la lignée d'Hydres envisagées en ce moment, ce stolon étant un fragment du pédoncule, il en résulte que celui-ci récupère un pouvoir de régénération que ne peut présenter le pédoncule normal appauvri en cellules interstitielles ([1]) *a*, ([1]) *b*. Disons cependant que la régénération ne s'y produit pas comme elle se réalise dans un tronçon d'Hydre isolé par deux sections transversales. Dans un tel tronçon, en effet, un territoire hypostomial et tentaculaire se reconstitue au niveau de la section antérieure; un pédoncule se reforme à la section postérieure. En réalité, le stolon pédonculaire ne se régénère pas au sens strict du mot, il bourgeonne. Il conserve néanmoins la polarité de la souche, mais, en fait, il a la valeur d'une zone blastogénétique capable d'émettre un bourgeon, rarement deux, mais pas davantage, puisque étant isolé il ne se renouvelle pas par la croissance de l'Hydre comme la zone blastogénétique d'une colonne gastrique normale ([1]) *a*, ([1]) *b*. L'émission successive des stolons est donc

---

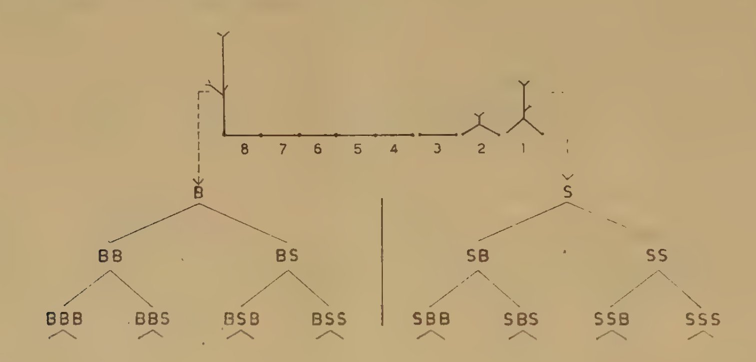
([1]) *a. Hydrafusca : Bull. Biol. France-Belgique*, 83, 1949; *b. H. viridis : Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 81, 1950; *c. H. attenuata à : Ibid.*, 82, 1951.

comparable à la formation intermittente d'une zone blastogénétique autonome et autotomisée.

Tout se présente comme si l'allongement continu du pédoncule entraînait la portion distale de ce dernier, dans une sorte « d'isolement physiologique », où elle réacquiert la structure histologique et le comportement physiologique de la zone blastogénétique formée à la base de la colonne gastrique en conséquence même de la croissance de l'Hydre.

L'Hydre émise par le stolon et qui incorpore ce stolon en son pédoncule bourgeonne d'une façon typique et stolonise à son tour. Tous les bourgeons normaux bourgeonnent et stolonisent également.

Dans cette lignée d'Hydres, la propagation agame se fait donc selon deux procédés : le bourgeonnement et la stolonisation. Elle peut se schématiser selon la figure ci-jointe.



La descendance a été suivie jusqu'à la septième génération. La stolonisation pédonculaire, apparue brusquement, chez un blastozoïde placé à 10°, s'est donc transmise à tous les individus nés par bourgeonnement normal et par bourgeonnement stolonial. Elle se comporte comme une « mutation de bourgeon ». Précisons cependant que des œufs autofécondés ont été recueillis sur les individus de cette lignée d'Hydres. Ni les oozoïdes, ni les blastozoïdes qui en dérivent n'ont manifesté la stolonisation si constante cependant dans la propagation asexuée.

PHARMACODYNAMIE. — *Association de la cortisone au chloramphénicol dans la typhoïde expérimentale du Rat.* Note de MM. **Louis Chedid** et **Fernand Boyer**, présentée par M. Robert Courrier.

Il est possible de provoquer la mort par collapsus du Rat surrénalectomisé et infecté par *Salmonella enteritidis* en lui administrant des doses de charge de chloramphénicol.

Cet accident est lié à l'état fonctionnel de la surrénale et on l'évite, expérimentalement, en associant la cortisone à l'antibiotique. Injectée en une seule fois, cette hormone n'est pas nocive, alors qu'elle l'est à doses répétées.

Reilly et ses collaborateurs [1] ont mis en évidence le mécanisme du « collapsus chloromycétinique » au cours de la fièvre typhoïde : la lyse brutale des germes par l'antibiotique libère l'endotoxine, contre laquelle celui-ci est impuissant. En regard de la régularité de l'expérimentation chez le Cobaye, les accidents cliniques sont cependant rares. Si les auteurs attribuent ces variations à la différence de toxicité des souches typhiques, ils admettent qu'il existe aussi un facteur constitutionnel. Nous nous sommes demandé dans quelle mesure celui-ci serait lié au cortex surrénalien.

Dans nos expériences, les animaux sont infectés avec la souche de *Salmonella enteritidis* (variété Danysz) qui détermine une véritable typhoïde expérimentale chez le Rat, maladie à laquelle il ne succombe qu'exceptionnellement (dans 16 % des cas). Il est possible d'élever considérablement la mortalité en surrénalectomisant cet animal 48 h avant de l'infecter [3]. Dans ce cas, le nombre de morts augmente d'une façon progressive à raison de 5 à 10 % par jour. Si l'ablation des surrénales est faite au cours de l'infection, le taux de mortalité est plus élevé, surtout dans les 24 h qui suivent l'opération. Nous rapporterons ailleurs les détails de notre expérimentation, nous bornant à étudier ici le rôle de la surrénale dans le « collapsus chloromycétinique ».

Il ne nous a pas été possible de provoquer ou de hâter la mort d'animaux normaux infectés (Rat ou Souris) en leur administrant du chloramphénicol même à très fortes doses. Au contraire, administré au Rat infecté depuis 5 à 8 jours et surrénalectomisé la veille du traitement, cet antibiotique provoque, en quelques heures, la mort, précédée par les signes caractéristiques de l'intoxication typhique chez un grand nombre d'animaux. Sur 31 rats surrénalectomisés, pesant de 70 à 100 g et ayant reçu 1 mg de chloramphénicol par gramme de poids [4], 21 sont morts en moins de 16 h. Dans le même laps de temps, dans le lot de témoins surrénalectomisés et infectés mais non traités, il n'y a eu que 4 morts sur 21.

On sait que l'animal surrénalectomisé est 100 fois plus sensible à l'antigène glucido-lipidique que l'animal normal [3]. Les quantités d'endotoxine libérée sous l'action du chloramphénicol sont certainement insuffisantes pour tuer l'animal surrénalectomisé.

Ces résultats permettent de supposer que les accidents cliniques [5]

---

(1) REILLY, COMPAGNON, TOURNIER, BASTIN et DU BUIT, *Ann. de Méd.*, 51, 1950, p. 597.

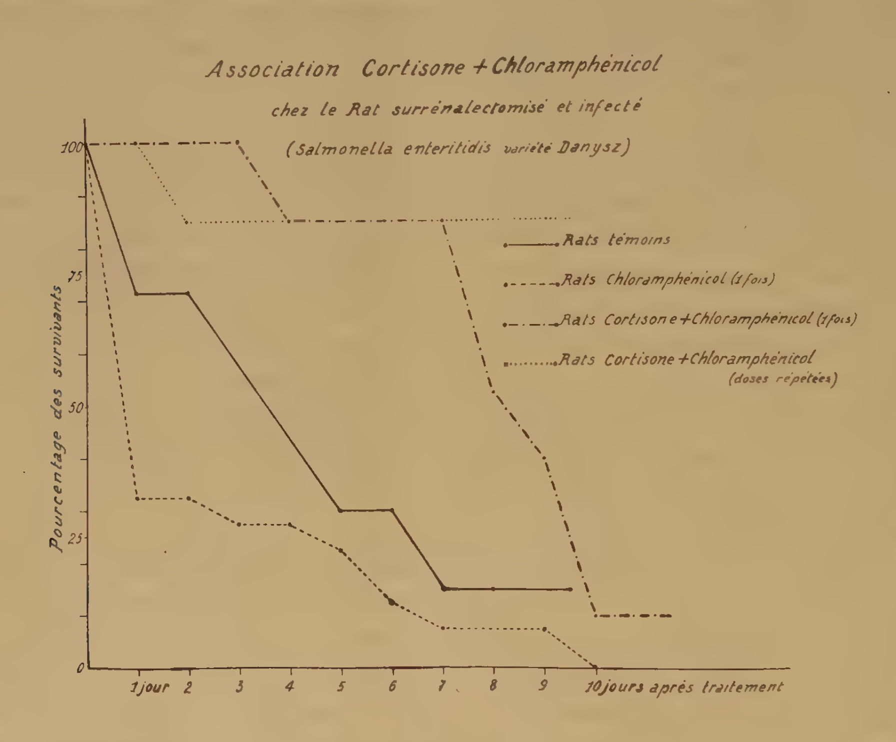
(2) La cortisone utilisée dans nos expériences est la « Cortone » (Merck) que nous a fournie l'Institut National d'Hygiène.

(3) CHEDID, BOYER et SAVIARD, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1952, à paraître.

(4) Les rats surrénalectomisés et non infectés tolèrent sans trouble apparent plus de 3 mg de chloramphénicol par gramme.

(5) SEDALLIAN, MARAL, EXBRAYAT et GAILLARD, *Bull. Mém. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 66, 1950, p. 50.

et ([6]), provoqués par les doses de charge de cet antibiotique ne sont pas étrangers à l'état fonctionnel du cortex surrénalien des sujets traités. Il est cependant possible expérimentalement d'administrer le chloramphénicol à des doses élevées, même chez le Rat surrénalectomisé, et d'éviter tout danger en lui associant la cortisone.



Nous avons décrit l'action antitoxique de cette hormone injectée en une seule fois, vis-à-vis de l'antigène glucidolipidique ([7]). En vue de neutraliser l'endotoxine libérée sous l'action de fortes doses d'antibiotique, nous avons administré la cortisone dans les conditions suivantes :

Des rats pesant environ 100 g sont infectés avec 1 cm³ (4 milliards de germes environ) de *Salmonella enteritidis* par voie buccale, et sont surrénalectomisés 5 jours plus tard. Le lendemain, les survivants sont divisés en quatre groupes :

1° le premier n'est pas traité et sert de témoin;

2° le deuxième lot reçoit du chloramphénicol : une dose unique de 100 mg;

3° le troisième lot reçoit l'antibiotique dans les mêmes conditions et 12,5 mg de cortisone par voie sous-cutanée;

4° le quatrième lot est traité comme le troisième, mais l'administration

([6]) Mollaret, Reilly, Bastin et Tournier, *Bull. Mém. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 66, 1950, p. 185.

([7]) Boyer et Chedid, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1232.

de la chloromycétine est poursuivie (50 mg pendant les deux premiers jours, puis 25 mg pendant les 6 jours suivants).

Les résultats de plusieurs expériences sont groupés dans le cliché ci-contre.

Certains auteurs (8), (9) administrant de la cortisone à des doses répétées au cours de la typhoïde humaine, ont constaté une amélioration très nette de l'état général des malades; mais cette thérapeutique inspire quelques réserves. L'expérimentation ainsi que de nombreuses observations cliniques indiquent que l'usage répété de cette hormone diminue la résistance de l'organisme à l'infection. De même des souris infectées avec *Salmonella enteritidis* et recevant des doses quotidiennes de 2 mg de cortisone meurent avant les témoins. Au contraire, une dose unique de 2 mg de cortisone ne présente pas de danger.

PHARMACODYNAMIE. — *Concentration thermodynamique* liminaire *des hydrocarbures et dérivés polaires au seuil de leur action physiologique sur le Poisson.* Note de MM. **Claude Gary-Bobo** et **Bernard A. Lindenberg**, présentée par M. André Mayer.

L'hydrosolubilité ne manifeste son influence sur la grandeur de *l'activité thermodynamique-seuil* que dans le cas des narcotiques très peu solubles dans l'eau, de dilution *molaire* extrême au niveau de la phase réceptrice.

L'indice thermodynamique permet d'évaluer le degré de toxicité intrinsèque de différentes fonctions organiques : hydrocarbure aliphatique < éther-oxyde < alcool, cétone < carbamate < ester, hydrocarbure cyclique.

Nous avons montré (1) qu'au moment de l'abolition des réflexes, les concentrations thermodynamiques de différents alcools dans l'eau des tissus des poissons étaient moins élevées et plus rapprochées en narcose rapide, obtenue au bout de 10 à 20 m de séjour de l'animal dans des solutions sur-narcotiques, qu'en narcose lente, quand le poisson est insensibilisé dans des solutions liminaires. Nous avons alors admis que les concentrations trouvées en narcose rapide peuvent être considérées comme les concentrations-seuil de la narcose.

Si, au lieu de considérer comme seuil de l'action physiologique l'abolition des réflexes, on choisit la perte de l'équilibre de l'animal, on constate que même lorsqu'on emploie des solutions à la concentration liminaire, cette perte de fonction se manifeste pour des concentrations d'alcools peu variables et assez voisines de celles trouvées dans les tissus lors de la narcose rapide.

(8) Smadel, Ley et Diercks, *Ann. Interm. Med.*, 34, 1951, p. 1.

(9) Woodward, Hall, Dias-Rivera, Hightower et Martinez, Parker, *Ann. Interm. Med.*, 34, 1951, p. 10.

(1) *Arch. Sci. Physiol.*, 6, 1952, p. 3-24.

Nous avons alors utilisé le test de la perturbation d'équilibre pour comparer les concentrations thermodynamiques physiologiquement actives des hydrocarbures et de leurs dérivés oxygénés, afin de dégager la toxicité inhérente aux différents groupes fonctionnels.

Les expériences ont été effectuées sur des goujons de 8 à 12 g placés dans des solutions (10 l) de concentration soit croissante soit décroissante en narcotique, de manière à préciser à ± 7,5 % près les concentrations liminaires.

Les activités thermodynamiques (a) des liquides miscibles à l'eau ont été calculées à l'aide de leurs coefficients d'activité (2), celles des substances moins hydrosolubles ont été simplement évaluées par le degré de dilution (D) qu'on a fait subir à la solution saturée du narcotique à la température de l'expérience ($a = 1/D$).

Concentrations thermodynamiques dans le milieu extérieur de Gobio fluviatilis *correspondant au seuil d'action physiologique* (a_1) *et à l'abolition des réflexes* (a_2), *à* 10-11°.

	a_1.	a_2.		a_1.	a_2.
Pentane	0,2	0,285	Heptanol	–	0,02
Hexane	0,33	inactif	Octanol	–	0,03
Heptane	1,0	inactif	Décanol	–	0,18
Triméthyl-pentane	1,0	1,0	Isopropanol	–	0,02
Cyclohexane	0,06	0,066	Butanol tertiaire	–	0,026
Chloroforme	0,087	0,015	Isopentanol	0,013	0,024
Méthanol	–	0,009	Cyclohexanol	0,0135	0,033
Éthanol	0,0095	0,011	Acétone	0,0105	0,014
Propanol	0,0105	0,013	Cyclohexanone	–	0,0165
Butanol	0,01	0,02	Éther éthylique	0,022	0,039
Pentanol	–	0,022	Acétate d'éthyle	0,0055	0,006
Hexanol	0,0105	0,021	Carbamate d'éthyle	0,0086	0,013

On voit d'abord que la concentration thermodynamique-seuil, déjà élevée pour le pentane, augmente encore rapidement avec l'accroissement de la chaîne carbonée hydrophobe. Dans la série des alcools aliphatiques normaux, d'autre part, la concentration-seuil a_1 augmente à partir de l'octanol, dont la solubilité dans l'eau est déjà très faible.

Il apparaît ainsi que *l'hydrosolubilité n'intervient sur la grandeur de l'activité thermodynamique-seuil que lorsque cette solubilité descend au-dessous d'une certaine valeur minimum.* Un effet de nature catabolique peut alors devenir prépondérant pour réduire considérablement le nombre des molécules étran-

(2) B. A. Lindenberg et G. Gary-Bobo, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 212.

gères atteignant les centres sensibles. Peut-être intervient-il en outre un effet de diffusion et de partage [2], en défaveur de la concentration du narcotique très hydrophobe dans la phase réceptrice.

On voit aussi que les alcools (jusqu'à C_4) ainsi que l'acétone, l'uréthane et le chloroforme, déterminent la perturbation de l'équilibre chez le Goujon à une activité liminaire voisine de 0,01. En revanche, l'éther éthylique agit à une concentration thermodynamique deux fois plus grande et l'acétate d'éthyle deux fois plus petite que celle des alcools, l'ester exerçant une action léthale de « tout ou rien ».

Ainsi le groupement éther-sel, le moins polaire, serait plus toxique que le groupement carbamate ou les fonctions alcool et cétone, elles-mêmes cependant moins indifférentes que la liaison éther-oxyde. Il nous appartiendra de préciser si la toxicité de la liaison ester est due à son affinité spéciale pour les molécules réceptrices, ou à son pouvoir acidogène.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la sensibilisation du Cobaye par des liquides ou des tissus embryonnaires.* Note de MM. **Jean Verge** et **Louis Placidi**, présentée par M. Gaston Ramon.

A la suite d'accidents difficilement explicables observés chez des animaux revaccinés à l'aide d'un vaccin à base d'embryons de poulet, nous avons été conduits à reprendre les expériences déjà anciennes d'autres auteurs sur la sensibilisation possible des organismes par de tels vaccins.

Nous avons étendu nos recherches à la sensibilisation par les liquides et les tissus embryonnaires normaux.

Nos expériences ont porté sur le Cobaye.

Cinq lots de 10 cobayes ont été préparés de la façon suivante :

le premier lot a reçu dans la plèvre 0,5 cm^3 de sérum normal de cheval;

le deuxième, 0,5 cm^3 de broyat d'embryon de poulet, accompagné des annexes amniotique et allantoïdienne avec leurs liquides;

le troisième, 0,5 cm^3 du mélange des liquides seuls;

le quatrième, 0,5 cm^3 du broyat d'embryons seuls, débarrassés des annexes et lavés en eau physiologique;

le cinquième, 0,5 cm^3 du vaccin normalement employé (broyat d'embryons et liquides), adsorbé sur hydroxyde d'alumine et formolé.

Trois semaines après, deux cobayes de chaque lot sont éprouvés respec-

(2) B. A. Lindenberg et M. Polonovski, *Mécanisme de la narcose* (C. N. R. S., Paris, 1951, p. 133-38).

tivement par une injection intrapleurale de chacun des produits ayant servi à leur sensibilisation.

Le tableau suivant, qui résume ces essais, montre :

1° que les cobayes sensibilisés au sérum de cheval réagissent à l'injection déchaînante de liquide embryonnaire seul, ou du broyat d'embryons seul, ou du mélange des deux, mais restent insensibles à l'inoculation du vaccin;

2° que dans les lots primo-inoculés avec le broyat embryonnaire total (embryon et liquides), ou les liquides embryonnaires seuls ou le broyat d'embryon débarrassé de ses annexes et des liquides, la réaction peut être obtenue par l'injection seconde de sérum de cheval, ou d'un des produits embryonnaires seuls ou de leur mélange, *mais pas par l'injection de vaccin.*

	Épreuve.				
Sensibilisation.	Sérum normal de cheval.	Embryon et liquides.	Liquides embryonnaires seuls.	Embryon seul.	Vaccin total.
Sérum normal de cheval......	+ +	+ ±	± ±	+ —	— —
Broyat, embryon et liquides...	+ —	+ +	± ±	+ +	— —
Liquides embryonnaires seuls.	— ±	+ +	— ±	+ +	— —
Broyat, embryon seul........	+ —	+ +	— —	+ —	— —
Vaccin total adsorbé et formolé.....................	— —	— —	— —	— —	— —

+ mort ou symptômes graves; ± réaction nette; — aucune réaction apparente.

L'expérience a été reprise en utilisant des liquides embryonnaires seuls et des embryons débarrassés des annexes et lavés en solution physiologique, prélevés, pour les premiers, les 6e, 9e et 12e jours; pour les seconds, les 9e et 12e jours. On constate alors les faits suivants :

1° sur six cobayes, sensibilisés avec les liquides du 6e jour et éprouvés 3 semaines après avec le même liquide, deux meurent en quelques minutes avec les symptômes classiques du choc; trois manifestent des symptômes passagers, mais nets; un ne présente rien d'anormal;

2° sur un même lot sensibilisé avec les liquides du 9e jour, cinq sujets montrent des symptômes évidents; l'un est épargné;

3° sur un troisième lot, sensibilisé et éprouvé avec les liquides du 12e jour, deux cobayes sont assez sévèrement touchés; quatre ne manifestent aucun dérangement.

Le résultat est sensiblement le même avec les lots de cobayes sensibilisés avec le broyat d'embryon prélevé les 9e et 12e jours et lavé, lorsqu'ils

reçoivent, 3 semaines après une injection déchaînante du même broyat ou des mêmes liquides prélevés dans les conditions indiquées.

On peut en conclure que les liquides embryonnaires sont sensibilisants à tous les stades du développement; il en est de même pour le tissu de l'embryon lui-même. Les liquides seuls et l'embryon broyé sont également capables de déchaîner une réaction allergique dans l'organisme sensibilisé par les premiers ou par le second, pendant toute la période où leur utilisation est pratiquement possible.

Conclusions. — 1° Un vaccin préparé avec des embryons de poulet prélevés le 12ᵉ jour, adsorbé sur hydroxyde d'alumine et formolé, ou simplement formolé, ne sensibilise pas l'organisme et ne paraît pas pouvoir déchaîner le choc, si on l'inocule dans un organisme sensibilisé par du sérum de cheval par exemple.

2° Les liquides embryonnaires ou le broyat d'embryon lavé, prélevés du 6ᵉ au 12ᵉ jour, sont, au contraire, susceptibles de sensibiliser le Cobaye et de déchaîner des réactions dans son organisme sensibilisé à l'égard de ces substances ou à l'égard du sérum de cheval.

3° L'intérêt de ces expériences apparaîtra nettement, si l'on veut bien songer aux applications actuelles des produits embryonnaires.

Des expériences en cours nous fourniront des précisions complémentaires sur la sensibilisation par applications ou frictions sur la peau rasée et sur l'action dans le même sens d'organes embryonnaires de Mammifères.

PARASITOLOGIE. — *Cycle évolutif d'une filaire parasite de Mérion.* Note (*) de MM. **Marcel Baltazard**, **Alain G. Chabaud** et **Asgar Minou**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Plusieurs spécimens de *Meriones libycus* Licht., capturés en juin 1951 dans la région de Méched, en Iran, ont été trouvés porteurs d'une Filaire qui a été décrite récemment sous le nom de *Dipetalonema blanci* Chabaud 1952.

Parmi les Arthropodes qui ont été mis à piquer sur les Mérions infestés, deux espèces ont permis l'évolution larvaire jusqu'au stade infestant. Dans tous les cas, les hôtes vecteurs ont été conservés pendant la durée de l'expérience à une température voisine de 28°.

a. Un *Rhipicephalus* sp., récolté dans un terrier de Mérion, ayant pondu, les larves issues de cette ponte ont été mises à piquer le 3 août 1951 sur

(*) Séance du 12 mai 1952.

un Mérion présentant deux microfilaires par goutte de sang; après la mue nymphale, ces Rhipicéphales ont été nourris sur un Mérion neuf. Soixante jours après le repas infestant, la dissection de ces nymphes montre un petit nombre de Filaires au troisième stade larvaire.

b. Le 30 septembre 1951, un lot d'*Ornithodorus tartakovskyi* Olenev (nymphes ayant déjà subi trois mues) est gorgé sur un Mérion présentant une microfilaire par goutte de sang. De nombreuses Filaires du troisième stade (environ 30 en moyenne par Ornithodore), sont trouvées à la dissection à partir du 30ᵉ jour et, dans l'état actuel de nos expériences, jusqu'au 96ᵉ jour. Les larves ne paraissent subir aucun tropisme vers les pièces buccales. L'inoculation au Mérion neuf a donc été tentée, tantôt par voie bucale, tantôt par voie sous-cutanée. Seuls les Mérions inoculés par cette seconde méthode se sont infestés.

Un *Meriones libycus* qui avait reçu sous la peau environ 20 larves infestantes, trouvées chez un Ornithodore disséqué 40 jours après le repas infestant, a été sacrifié 115 jours plus tard. Deux femelles et quatre mâles matures ont été récoltés dans les aponévroses musculaires et de nombreuses microfilaires ont été trouvées dans le sang du cœur. La transplantation des Filaires adultes sous la peau d'un *Meriones persicus* Blanf. neuf a parfaitement réussi.

Un *M. persicus* [1], inoculé avec environ 10 larves infestantes au 53ᵉ jour de leur évolution chez l'Ornithodore, a présenté, 100 jours plus tard, des microfilaires dans le sang périphérique et continue de montrer, depuis un mois, une très riche infestation.

Ce cycle évolutif peut être rapproché de celui de deux espèces de Filaires parasites du Chien. S. Calandruccio [2], à la suite de Grassi [3] et Grassi [4], a décrit l'évolution de *Dipetalonema reconditum* [Grassi (1889)], chez la Puce du Chien et chez *Rhipicephalus sanguineus* (Latr.). G. Noé [5] a observé l'évolution de *D. grassii* [Noé (1907)] chez *R. sanguineus*.

Ces travaux n'ont pas été admis par tous les auteurs, car ils comportent quelques erreurs et le cycle n'a pas été suivi jusqu'à l'hôte définitif. Le cycle de la Filaire du Mérion paraît pouvoir permettre une interprétation de ces anciennes expériences.

---

(1) Les Mérions neufs utilisés pour ces expériences ont été récoltés dans le Kurdistan. Bien que de très nombreux Mérions aient été autopsiés depuis plusieurs années en Iran, la filariose n'a, jusqu'à maintenant, jamais été retrouvée en dehors de la région de Meched.

(2) *Atti dell'Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania*, 5, 1892, p. 1-15 du tiré à part.

(3) *Centralbl. f. Bakt. u. Parasit.*, 11 Jahrg., 4 Bd., 1888, p. 609.

(4) *Centrabl. f. Bakt. u. Parasit.*, 7 Bd., 1890, p. 18.

(5) *Rend. R. Acc. Lincei. Classe di Sc. fisiche, math. e natur.*, 17, 1908,, p. 28.

Le stade décrit comme infestant pour *D. grassii*, correspond en réalité au second stade larvaire, mais la mue largement décollée paraît indiquer une évolution très avancée vers le troisième stade. Pour *D. reconditum*, Calandruccio décrit un quatrième stade larvaire qui paraît être, en réalité, une larve de Spiruride, mais le troisième stade larvaire correspond bien à nos formes infestantes. Les échecs des expériences de transmission au Chien s'expliquent aisément car, seule, l'inoculation par voie bucale a été tentée. Nous croyons donc que ces expériences anciennes sont parfaitement valables et les *Ixodidæ* nous paraissent être ainsi les principaux vecteurs des *Dipetalonema* primitifs.

La conservation et la transmission de *Dipetalonema blanci* est beaucoup plus aisée que celle des Filaires actuellement utilisées dans les laboratoires et nous espérons que ce Nématode pourra fournir un matériel de choix pour les recherches de chimiothérapie concernant les filarioses.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 31 mars 1952.)

Note présentée le 24 mars 1952, de M. *Jean-François Joliet,* Sur le calcul du débit cardiaque :

Page 1478, 7e ligne, *au lieu de* $f(\mathrm{H}, \mathrm{Q})$, *lire* $kf(\mathrm{H}, \mathrm{Q})$.

» » tableau, 7e colonne, *au lieu de* $f(\mathrm{Q}, \mathrm{H})$, *lire* $\mathrm{K}f(\mathrm{Q}, \mathrm{H})$, et *au lieu de* 0,95, *lire* 9,5.

(*Comptes rendus* du 28 avril 1952.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond Poisson* et *Pierre Razet,* Recherches sur les uréides glyoxyliques et leurs enzymes chez le Phasme *Carausius morosus* Br. (Insecte Chéleutoptère) :

Page 1804, 13e ligne en remontant, *au lieu de*

$$\xrightarrow{\text{Allantoïcase}} \text{Urée} + \text{Acide glyoxylique} \xrightarrow{\text{Uréase}} \text{Ammoniaque},$$

lire

$$\xrightarrow{\text{Allantoïcase}} \begin{array}{l} \text{Urée} \xrightarrow{\text{Uréase}} \text{Ammoniaque.} \\ + \text{Acide glyoxylique.} \end{array}$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1952

(*suite et fin*).

Extraits de *Fundamenta mathematicæ*. T. XXXVIII. Pages 1 à 13 : *Sur quelques propositions concernant la puissance du continu*. Pages 204 à 208 : *Sur les fonctions continues d'une variable ordinale*, par WACLAW SIERPINSKI. Warszawa, 1951 ; 2 fasc. 24 cm.

International Conference « Some crop protection problems in world agriculture », 26th, 27th *and* 28th *June* 1951. Fernhurst Research station, near Haslemere, Surrey. London, Plant protection Ltd, 1952 ; 1 vol. 30,5 cm.

Gouvernement général de l'Afrique occidentale française. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle de* 500 000e, et *Notice explicative sur la feuille Daloa-Ouest*, 1946; *sur la feuille Daloa-Est*, rédigée par MICHEL BOLGARSKY, 1950 ; *sur la feuille Tenkodogo-Est*, 1950 et *Tenkodogo-Ouest*, 1950, rédigées par J. SAKATZKY; *sur la feuille *Kayes-Est*, 1950; et **Kayes-Ouest*, 1950, rédigées par LOUIS BAUD; *sur la feuille Kita-Ouest*, 1946; *sur la feuille Kita-Est*, 1950, rédigées par LOUIS BAUD et ROSTISLAV GOLOUBINOW; *sur la feuille Kankan-Ouest*, 1946; *sur la feuille Kankan-Est*, 1950, et *Bougouni-Ouest*, 1950, rédigées par ROSTISLAV GOLOUBINOW; *sur la feuille Abidjan-Ouest*, rédigée par MICHEL BOLGARSKY, 1951, Paris, Imprimerie nationale, 1946. Dakar, Grande imprimerie africaine, 1950 et Dakar, Direction Mines A. O. F., 1951; 12 fasc. 24 cm, 10 cartes 54 × 61 cm et 2 cartes* 5 × 68,5 cm.

Transmission hidraulica y comando electronico en maquinas herramientas, por PASCUAL PEZZANO. Conferencia pronunciada en el Salón de Actas del Instituto politecnico superior de la Nación OTTO KRAUSE, auspiciada por el Instituto tecnologico, dependiente del Ministerio de Industria y Comercio de la Nación. Buenos Aires, 1950; 1 fasc. 23 cm.

Jean-François Clouet, chimiste ardennais. Sa vie. Son œuvre, par RENÉ TATON, in *Présence ardennaise*, n° 10, 1952. Charleville, Éditions du groupe artistique « Arthur Rimbaud », 1952; 1 fasc. 22 cm.

Encyclopédie biologique. Vol. XXXVIII, XXXIX et XL. Flore illustrée des jardins et des parcs. *Arbres, arbustes et fleurs de pleine terre*, par PAUL FOURNIER. *Texte*. T. I et II et *Atlas*. Paris, Paul Lechevalier, 1951 et 1952; 3 vol. 24,5 cm (présenté par M. A. Chevalier).

Cérémonies du cinquantenaire de l'Institut polytechnique de Grenoble, 8-13 *juillet* 1950. Textes présentés par L. SANTON. Grenoble, 1951 ; 1 fasc. 27 cm.

Esquema ecologico de Selva, Sabana y Cordillera en Bolivia, por GUILLERMO MANN F. Publicacion nº 3 del Instituto de geografia, Facultad de filosofia, Universidad de Chile, 1951; 1 vol. 23 cm.

Le manioc à Madagascar, par GILBERT COURS, in *Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar*. T. III. Fasc. 2, 1951. Série B. *Biologie végétale*; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. H. Humbert).

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 88e famille, *Podostémonacées*. 89e famille, *Hydrostachyacées*. 166e famille, *Oléacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1952; 2 fasc. 25 cm.